







2002/D-509
BJ**Reactive dyes.**

Patent number: EP0281898
Publication date: 1988-09-14
Inventor: HENK HERMANN DR; JAGER HORST DR; SCHWARZ
MAX DR; HERD KARL JOSEF DR; KOCHER JURGEN
DR; STOHR FRANK-MICHAEL DR
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **international:** C09B62/503; C09B62/02; D06P1/38
- **european:** C09B62/44C
Application number: EP19880103052 19880301
Priority number(s): DE19873707549 19870310

Also published as:

 EP0281898 (A3)
 DE3707549 (A1)
 EP0281898 (B1)

Cited documents:

 JP45010789
 DE3305881
 BE628728
 FR2167635

Abstract of EP0281898

Dyes of the formulae

build up well on OH- and amido-containing natural or synthetic materials with a high degree of fixation to give dyeings and prints having good all-round fastness properties, in particular good wet fastness properties.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 281 898 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **10.07.91**

⑤ Int. Cl.⁵: **C09B 62/503, C09B 62/02, D06P 1/38**

⑥ Anmeldenummer: **88103052.2**

⑦ Anmeldetag: **01.03.88**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑤④ **Reaktivfarbstoffe.**

③① Priorität: **10.03.87 DE 3707549**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.88 Patentblatt 88/37

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
10.07.91 Patentblatt 91/28

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
BE-A- 628 728
DE-A- 3 305 881
FR-A- 2 167 635
JP-A-45 010 789

⑦③ Patentinhaber: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Jäger, Horst, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 1
W-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Stöhr, Frank-Michael, Dr.**
Am Thelen-Siefen 10

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Herd, Karl Josef, Dr.**
Gartenfeld 66

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Henk, Hermann, Dr.**
Roggendorfstrasse 55

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Schwarz, Max, Dr.**
Am Wasserturm 18

W-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: **Köcher, Jürgen, Dr.**
Rybniker Strasse 12

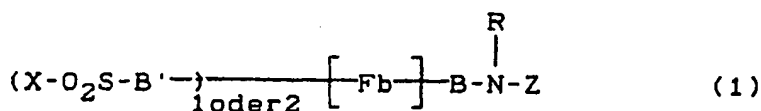
W-5000 Köln 80(DE)

EP 0 281 898 B1

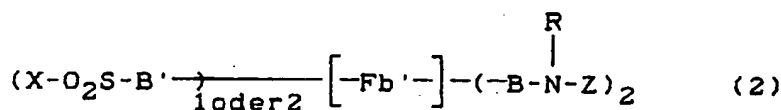
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind metallfreie Farbstoffe der Formel



und deren Metallkomplexe
sowie metallfreie Farbstoffe der Formel



und deren Metallkomplexe
worin

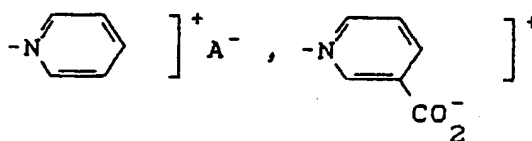
Fb' = Rest eines Farbstoffes der Monoazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben- oder Triphenylmethanreihe,

Fb = Rest eines Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben oder Triphenylmethanreihe,

wobei die Reste Fb' und Fb eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten,
B bzw. B' = direkte Bindung oder Brückenglied an ein Ring C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen oder an ein Ring C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes in Fb bzw. Fb'.

X = CH=CH₂ oder CH₂CH₂-Y, worin

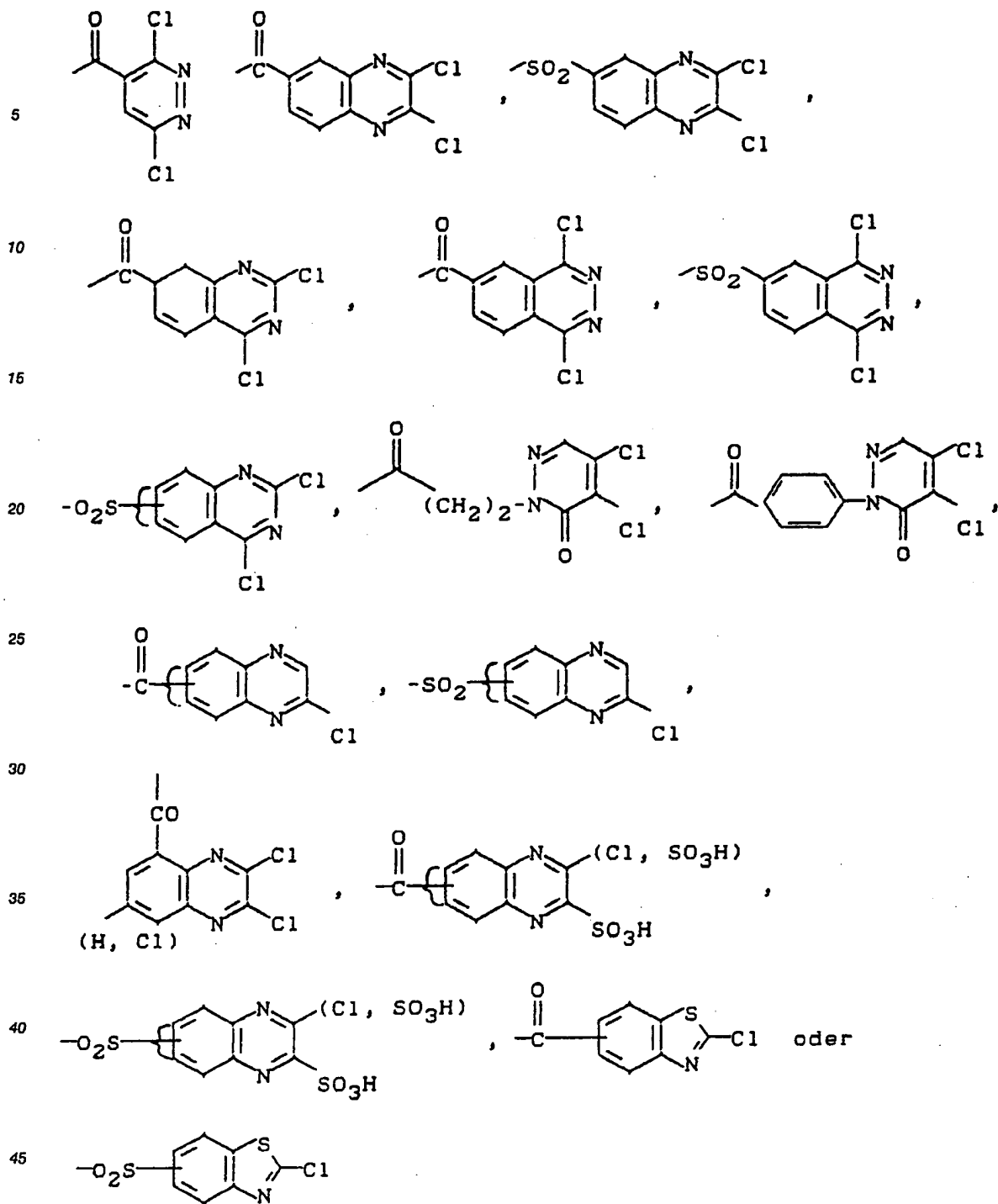
Y = alkalisch eliminierbarer Rest, z.B. OSO₃H, SSO₃H, OCOCH₃, OPO₃H₂, OSO₂CH₃, SCN, NH₂SO₂CH₃, Cl, Br, F, OCOC₆H₅, OSO₂-C₆H₄CH₃, N(CH₃)₃⁺ A⁻ oder

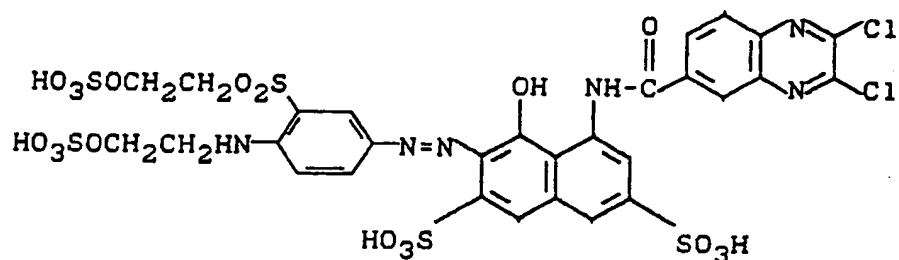
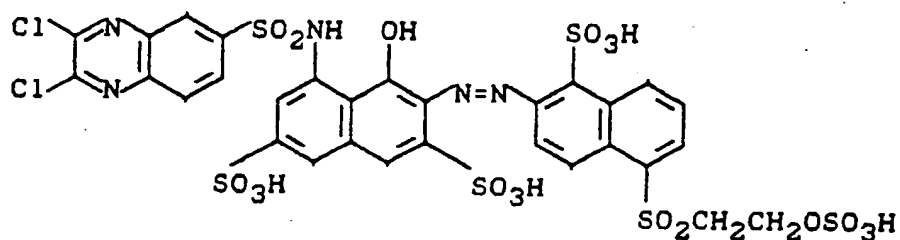
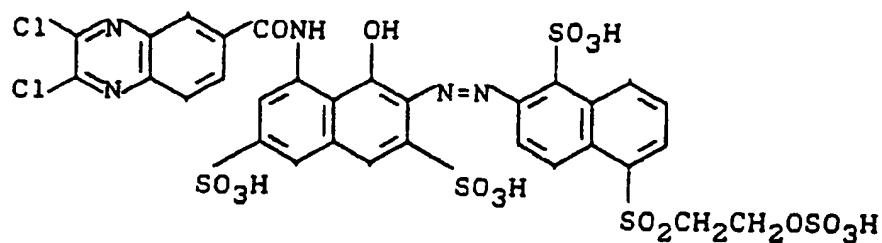


(A = Halogenid oder Sulfat)

R = H oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Sulfato.

Z = faserreaktiver Rest der Formel

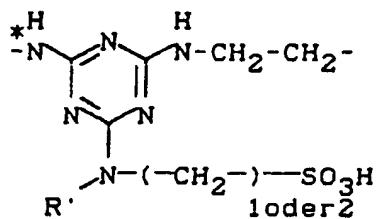




Die aus FR-A-1 332 772 bekannten Anthrachinone weisen keine Sulfonsäuregruppen am Anthrachinonkörper auf. Die aus EP-A- 0 197 418, Beispiel 25 bekannte Verbindung zeigt im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen eine sehr schlechte Lichtechtheit.

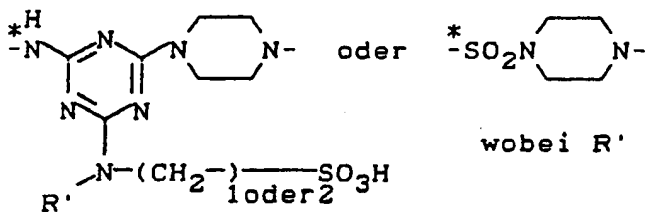
Beispiele für die Brückenglieder B sind:

*COCH₂-, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, *SO₂-CH₂-CH₂-,
 *CONHCH₂CH₂-, *SO₂NH-CH₂CH₂-, *NH-CH₂CH₂-, *O-CH₂CH₂-,



, wobei R' = H oder CH₃

Der Rest -B-N- kann beispielsweise auch folgende Bedeutung haben:

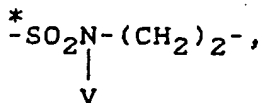
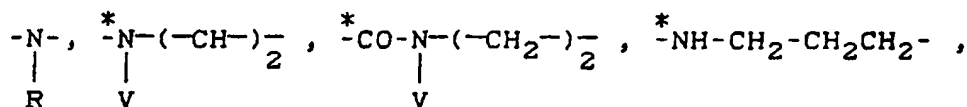


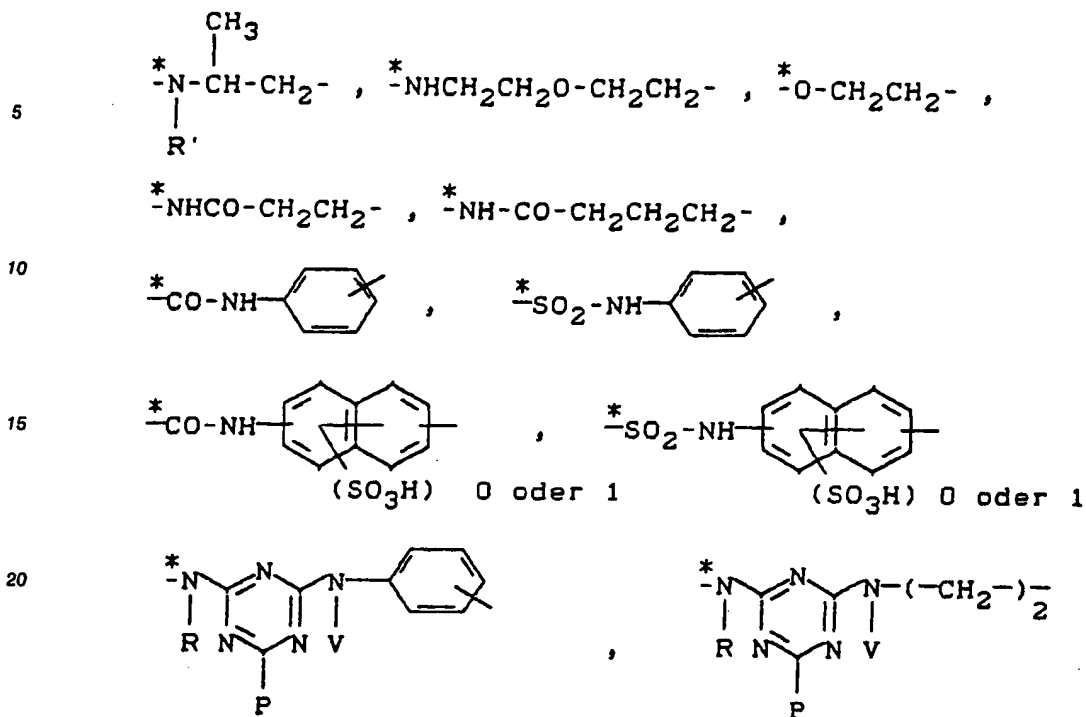
wobei R' = H oder CH₃.

Der Stern markiert jeweils die Verknüpfungsstelle des Brückengliedes mit dem Farbstoffrest Fb bzw.

Fb'.

Beispiele für die Brückenglieder B' sind:

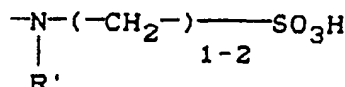




wobei

P = F, Cl, Amino,

30

35 V = H, CH₃, -CH₂CH₂SO₂-X,R' = H oder CH₃ und

R und X die obengenannte Bedeutung haben.

Die Brückenglieder B und B' können jeweils gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

Der Rest Fb in Formel (1) bzw. Fb' in Formel (2) kann in der üblichen Weise substituiert sein. Als

40 Beispiel für weitere Substituenten an den Resten Fb bzw. Fb' seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Acetylaminogruppe, Propionylaminogruppe, Benzoylaminogruppe, Aminogruppe, Alkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylaminogruppe, Ethylaminogruppe, Propylaminogruppe, Isopropylaminogruppe oder Butylaminogruppe, Phenylaminogruppe, N,N-Di-β-hydroxyethylaminogruppe, N,N-Di-β-sulfatoethylaminogruppe, Sulfobenzylaminogruppe, N,N-Disulfobenzylaminogruppe, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

50 im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(4-Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo.

Reaktivfarbstoffe der Formel (1) bzw. (2), worin Fb bzw. Fb' der Rest eines Azofarbstoffes ist, enthalten

55 als Substituenten vor allem Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylaminogruppe, Benzoylaminogruppe, Amino, Chlor, Brom, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo.

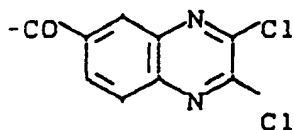
Der Rest R ist, falls es sich um einen Alkylrest handelt, geradkettig oder verzweigt; er kann weitersubstituiert sein.

Als Beispiele für R seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Carboxymethyl, β -Carboxyethyl, β -Carboxypropyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, β -Methoxyethyl, β -Ethoxyethyl, β -Methoxypropyl, β -Chlorethyl, γ -Brompropyl, β -Hydroxyethyl, β -Hydroxybutyl, β -Cyanethyl, Sulfomethyl, β -Sulfoethyl, Aminosulfonylmethyl und β -Sulfatoethyl.

5 Vorzugsweise ist R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Bevorzugte Farbstoffe (1) sind solche in denen B und B' für eine direkte Bindung steht, weiterhin solche in denen $-\text{SO}_2\text{X}$ für $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ und solche in denen Z für

10



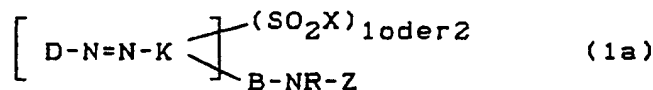
steht,

15

weiterhin solche die 1 bis 6 wasserlöslichmachende Gruppen, insbesondere Sulfogruppen aufweisen.

Bevorzugte Farbstoffe (1) sind Monoazo- und Polyazofarbstoffe der Formel (1a) sowie deren Metallkomplexe

20



25

worin

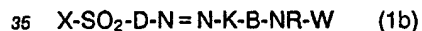
D = Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe und

K = Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Acetessigsäurearylid- oder heterocyclischen Reihe; in der heterocyclischen Reihe vorzugsweise ein Pyrazolon- oder Pyridon-Rest.

30

Die Reste D und K können dabei mit weiteren Azogruppen oder mit azogruppenhaltigen Resten und ebenso, wie es für den Rest B der Formel (1) weiter oben aufgeführt ist, substituiert sein.

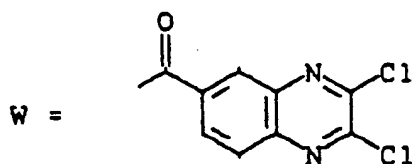
Besonders bevorzugt sind dabei Farbstoffe der Formeln (1b) und (1c)



worin



45



und

50 K' = Rest einer Kupplungskomponente aus der Pyrazolon-, Pyridon- oder Acetessigsäurearylid-Reihe ist, und

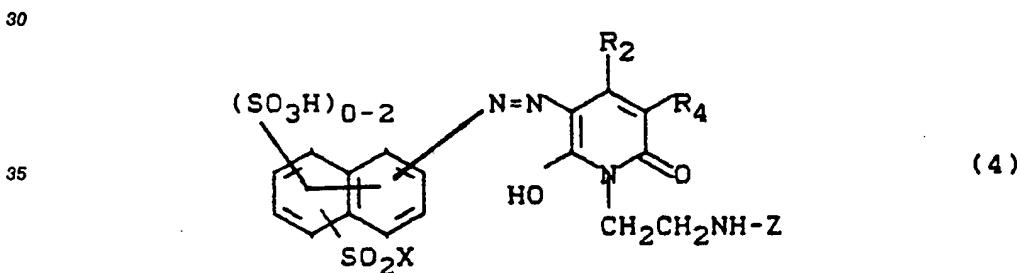
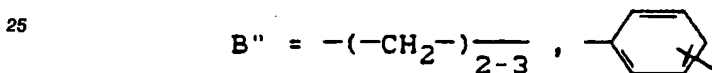
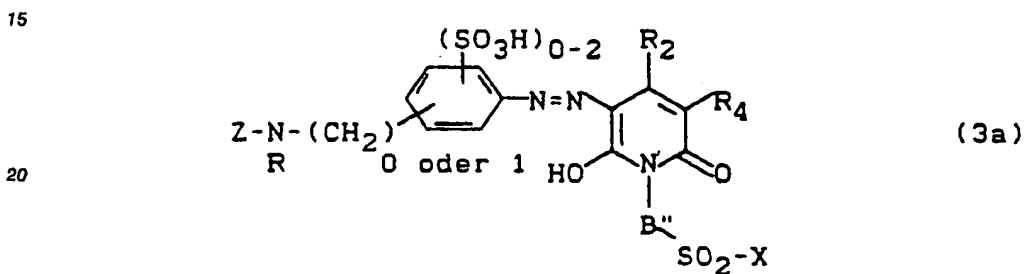
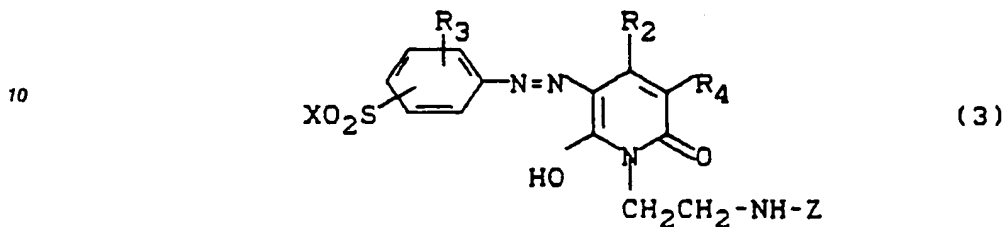
D, K, R und B die bereits obengenannte Bedeutung zukommt.

Beispiele für D sind vorzugsweise gegebenenfalls durch SO_3H , Chlor, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl, Carbalkoxy oder Sulfonamido substituiertes Phenyl bzw. Phenylen, gegebenenfalls durch SO_3H , Chlor, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Naphthyl bzw. Naphthylen, gegebenenfalls durch SO_3H substituiertes 4-(Phenylazo)phenyl und gegebenenfalls durch SO_3H substituiertes Biphenylen.

K steht beispielsweise für den Rest einer Kupplungskomponente aus der Hydroxybenzol-, Hydroxynaphthalin-, Aminobenzol-, Aminonaphthalin-, Aminohydroxynaphthalinreihe, für einen 5-Hydroxy-3-

methyl(bzw. carboxy)-pyrazolon-, einen 6-Hydroxy-2-pyridon- oder einen gegebenenfalls C₁-C₄-Alkyl- bzw. C₁-C₄-Alkoxy-ringsubstituierten Acetessigsäurearylid-Rest. Die drei letztgenannten Rest sind auch geeignete Beispiele für K'. K und K' können die üblichen Substituenten, insbesondere Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Bevorzugt sind die folgenden Farbstoffe der Formeln (3) bis (58a):

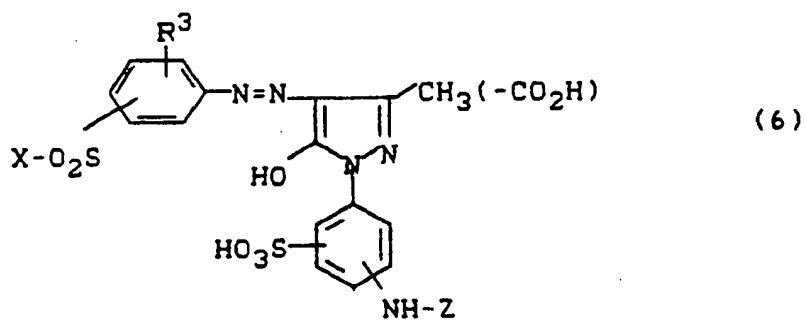
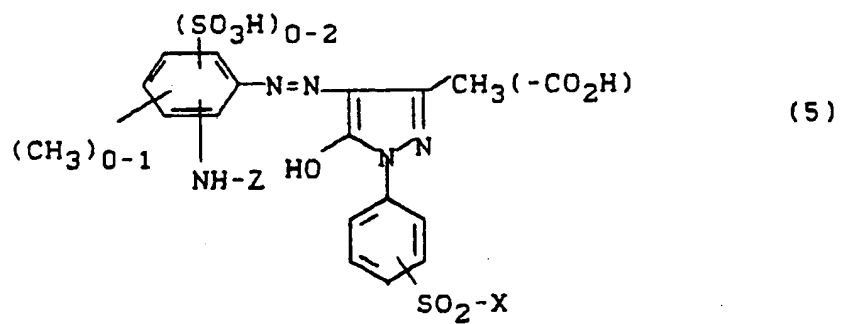


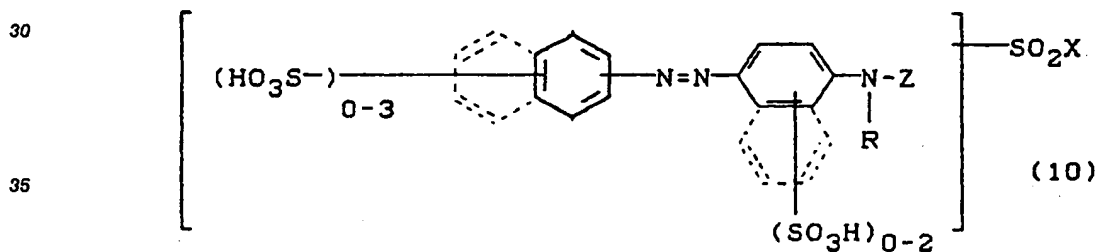
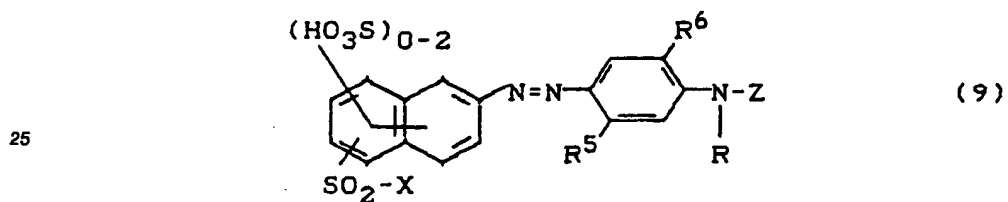
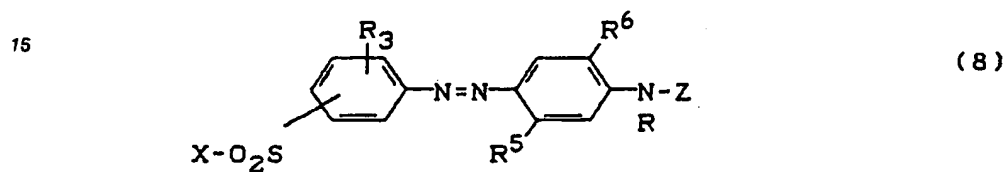
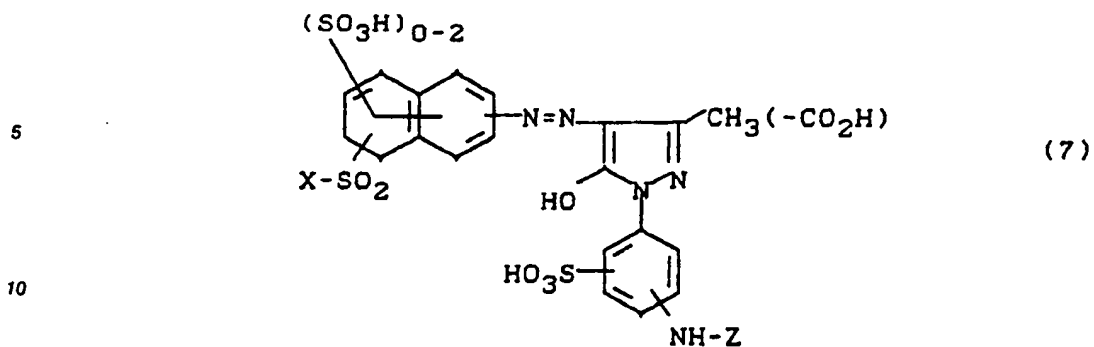
worin

R₂ = H, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ und CH₂SO₃H, COOH,

R₃ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl, Br, COOH, SO₃H

R₄ = H, SO₃H, CH₂SO₃H, Cl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carbonamid, insbesondere CONH₂ sowie Carbonsäuremono- und -di-C₁-C₄-alkylamid.





40 worin

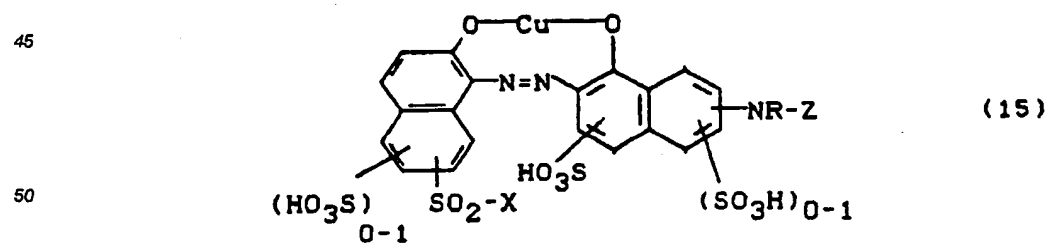
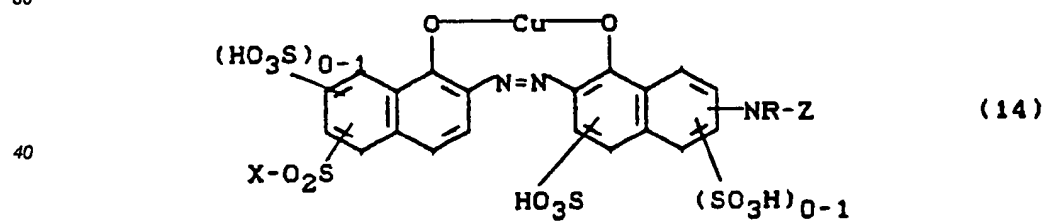
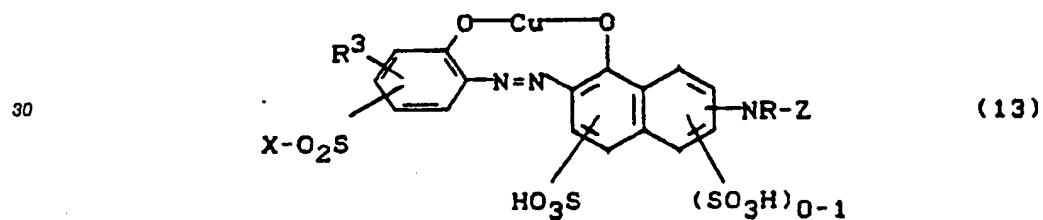
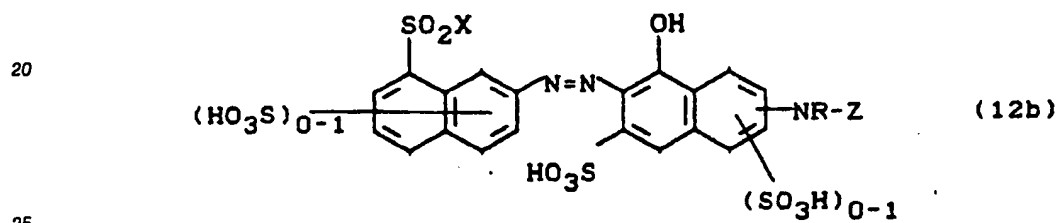
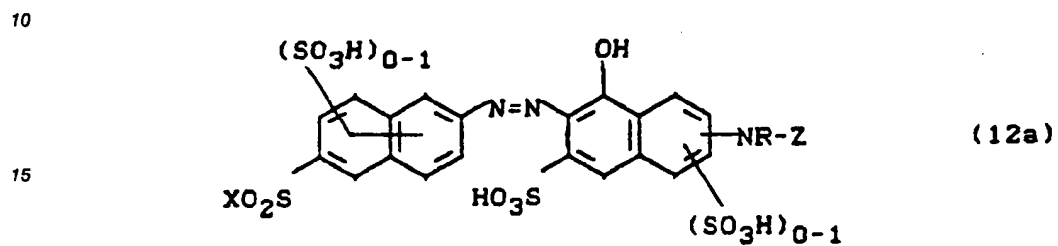
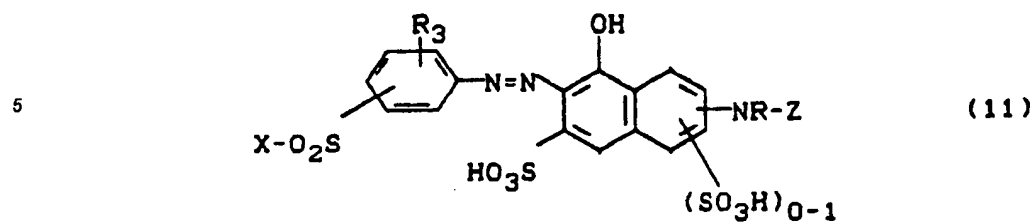
$R^5 =$ H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylamino, insbesondere C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino wie Phenylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Cl, Br, Aminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino,

$R^6 =$ H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, OH, SO₃H

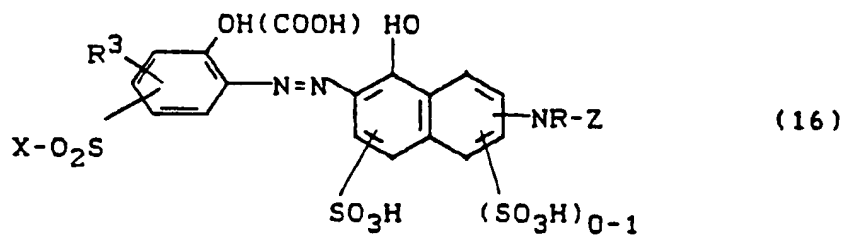
45

50

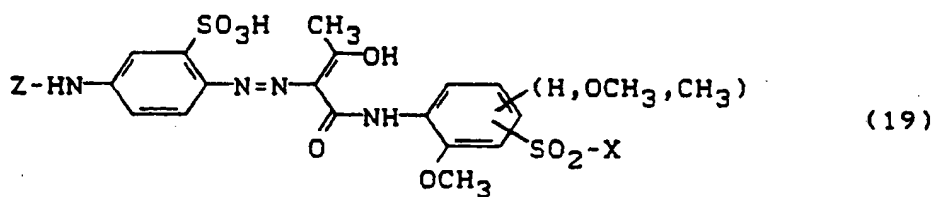
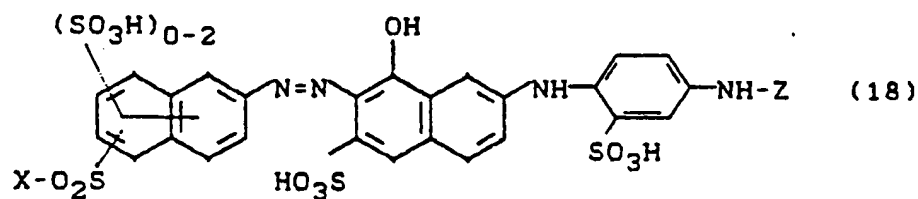
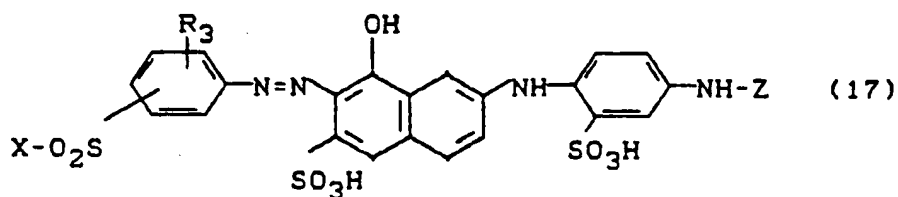
55

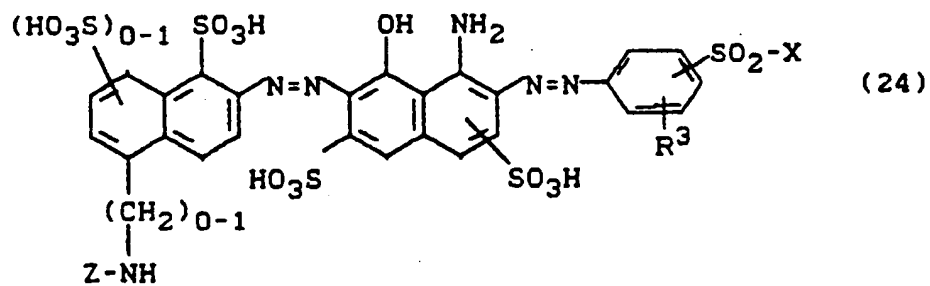
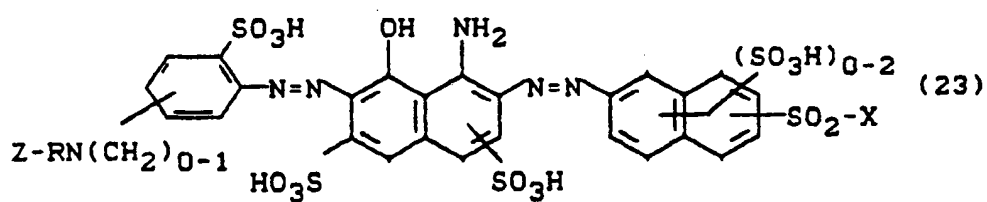
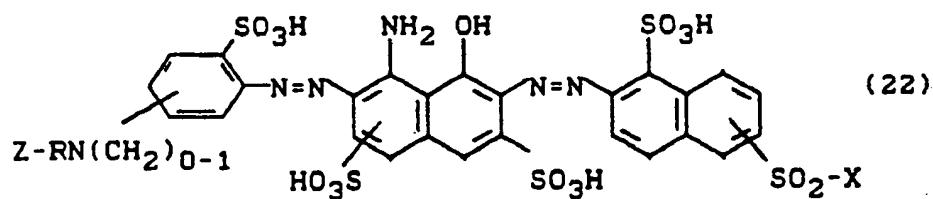
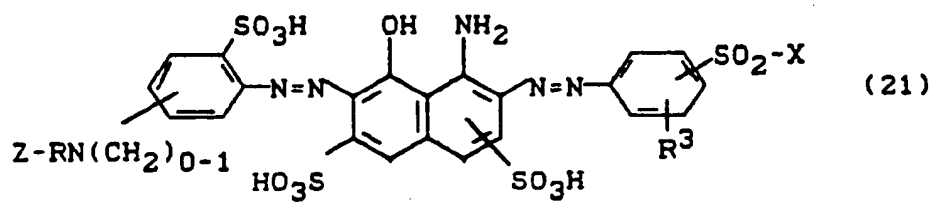
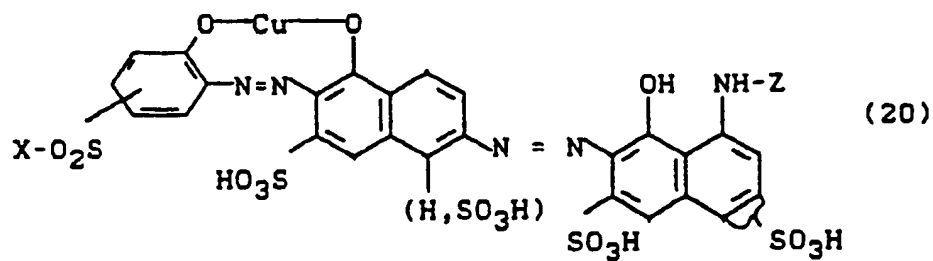


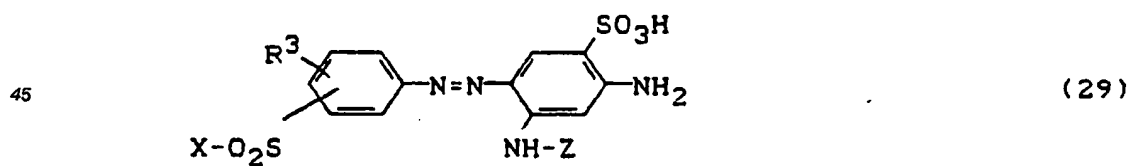
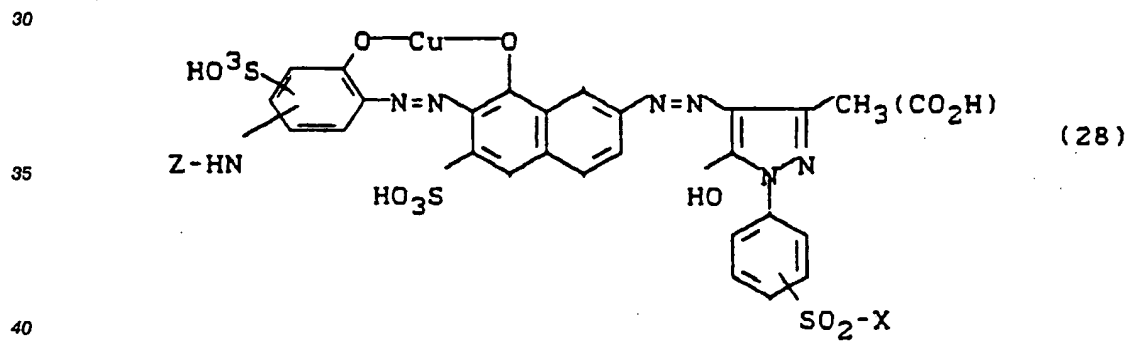
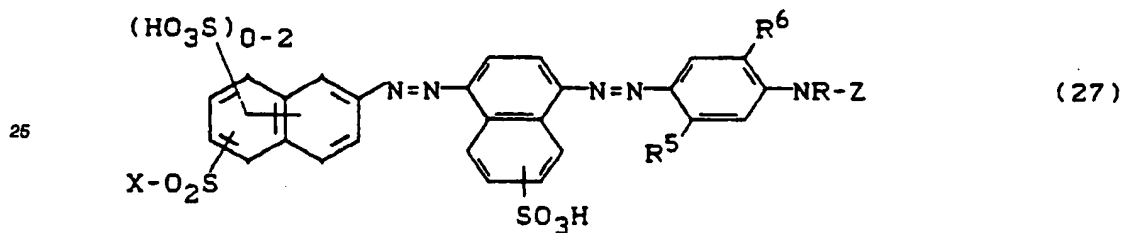
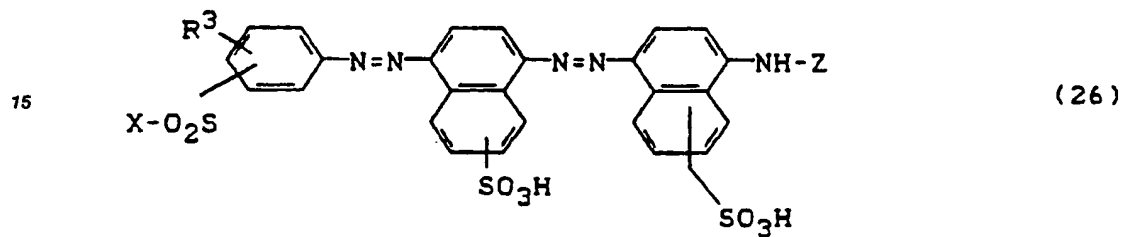
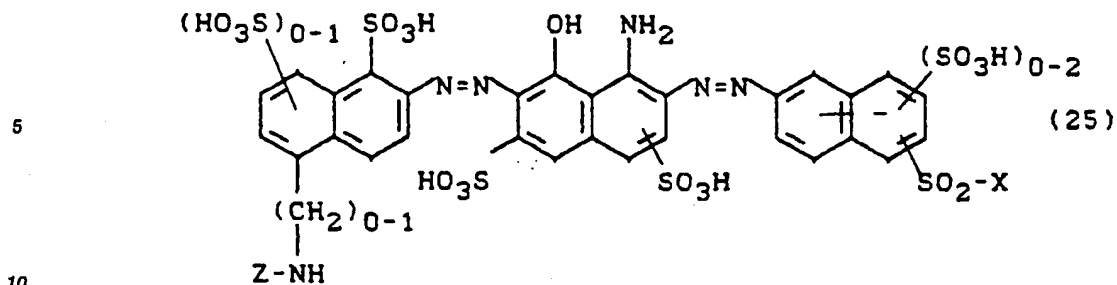
1:2-Metallkomplexe in Farbstoffen

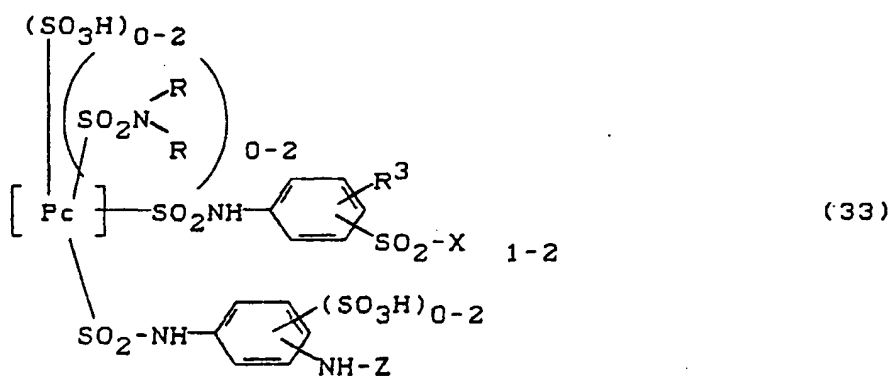
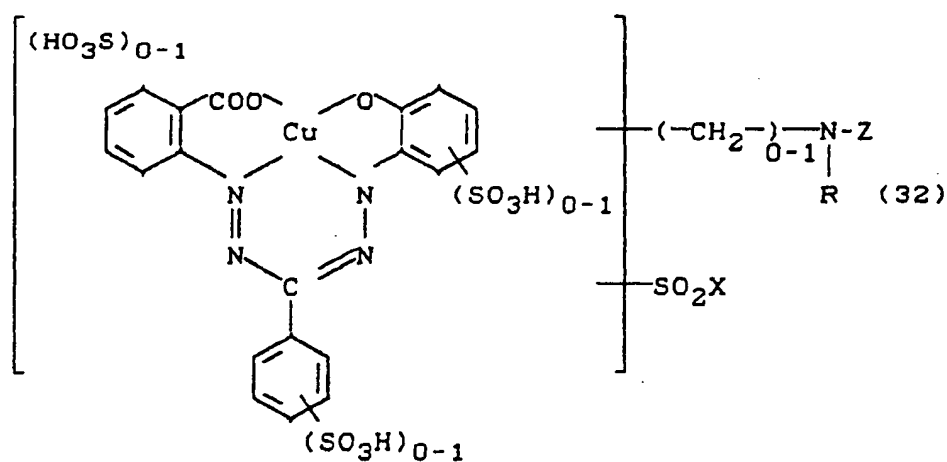
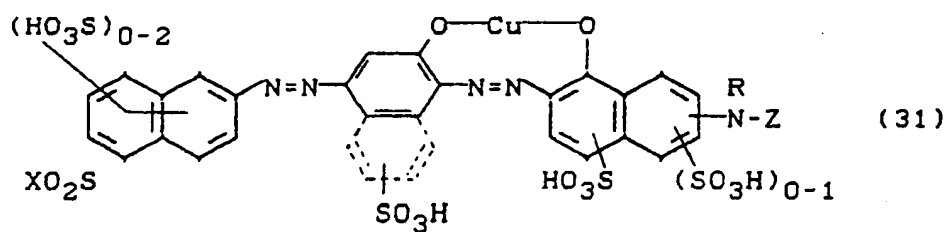
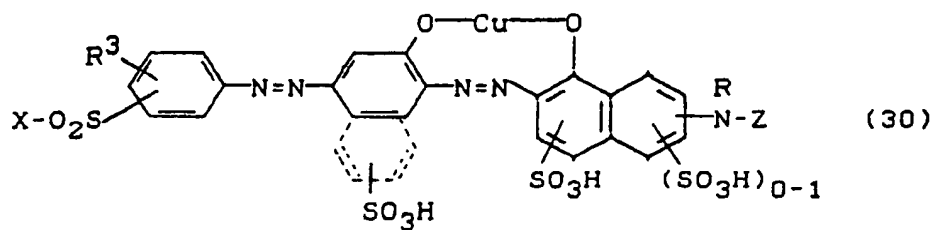


10 insbesondere die Cr- und Co-Komplexe, die zwei Farbstoffe (16) oder einen Farbstoff (16) und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff enthalten.

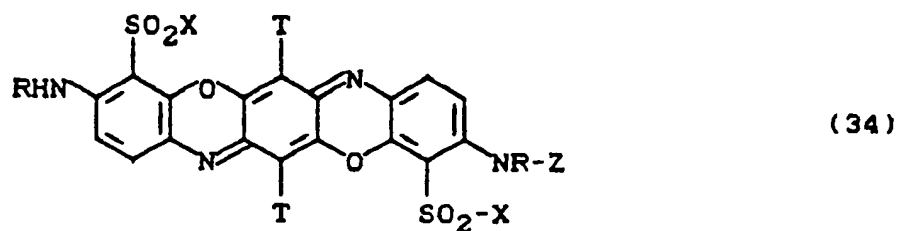








50 worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt.



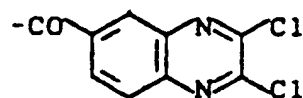
10

wobei T = Cl, Br, OCH₃

Besonders bevorzugte Farbstoffe (1) sind solche mit X = CH₂CH₂OSO₃H oder CH=CH₂ und

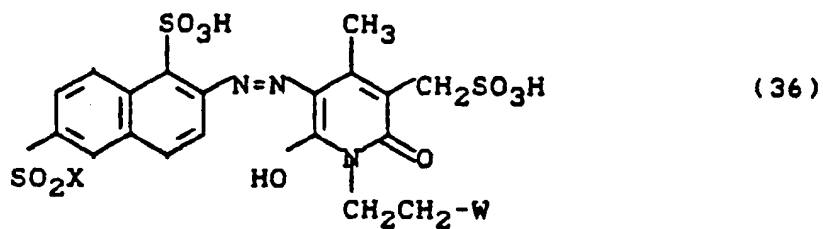
15

W =



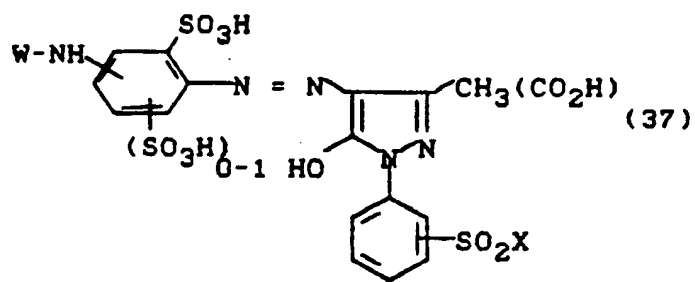
20 und dabei insbesondere solche mit 1-6 wasserlöslichmachenden Gruppen, vorzugsweise Sulfogruppen, insbesondere die folgenden:

25



30

35

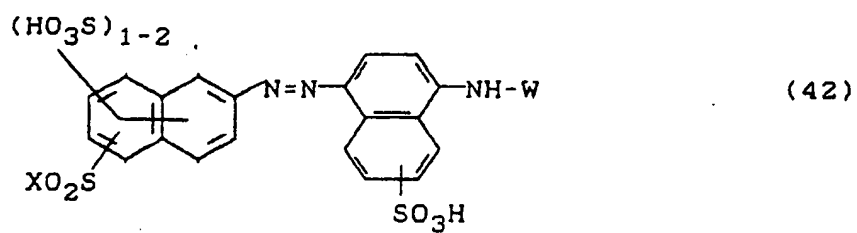
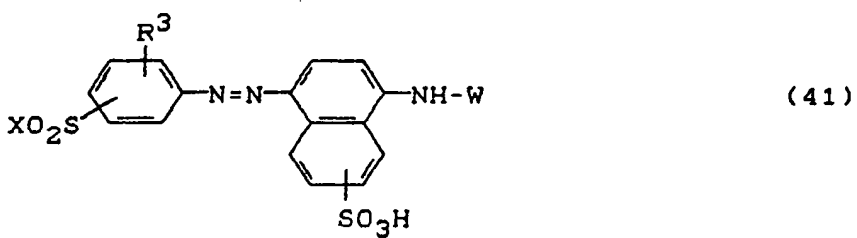
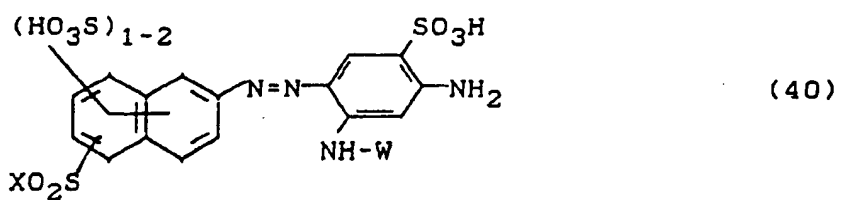
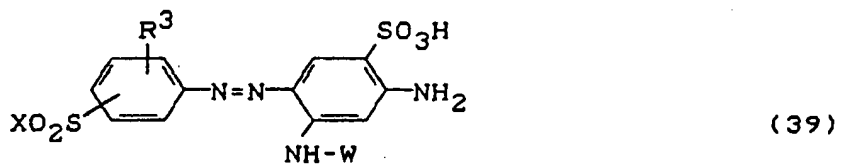
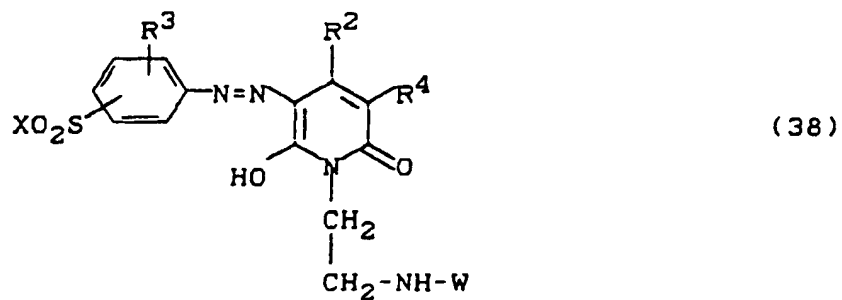


40

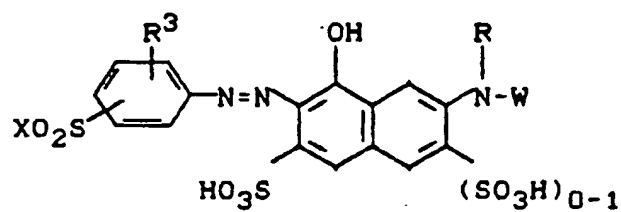
45

50

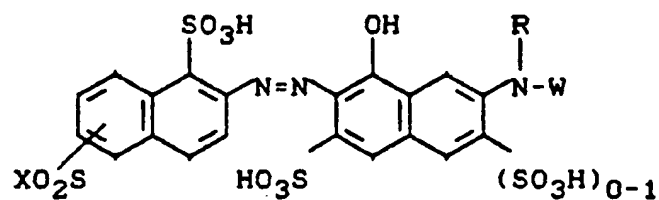
55



5

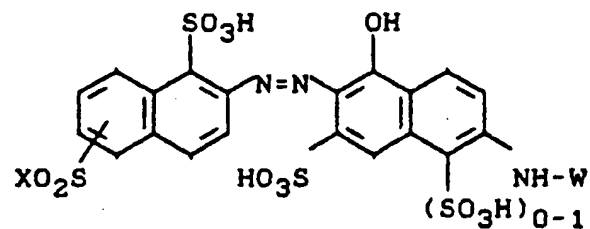


10



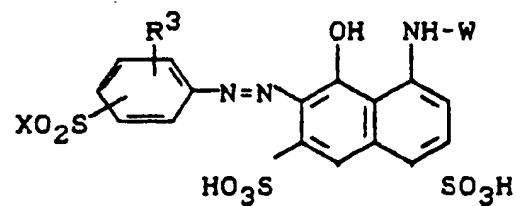
15

20

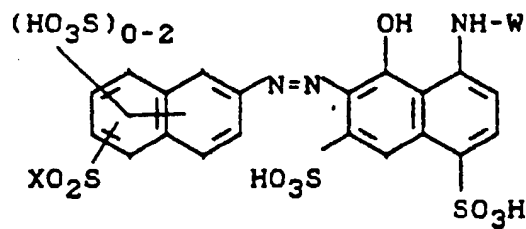


25

30

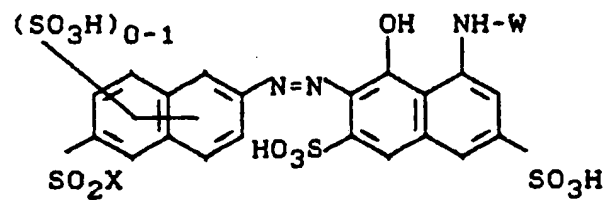


35



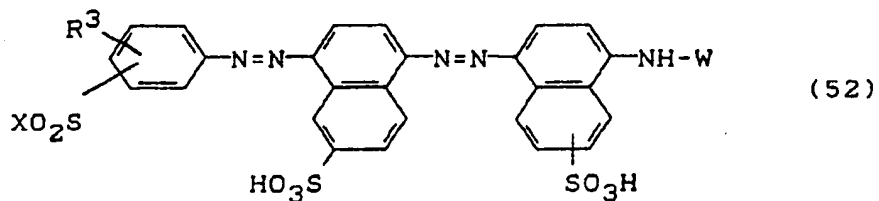
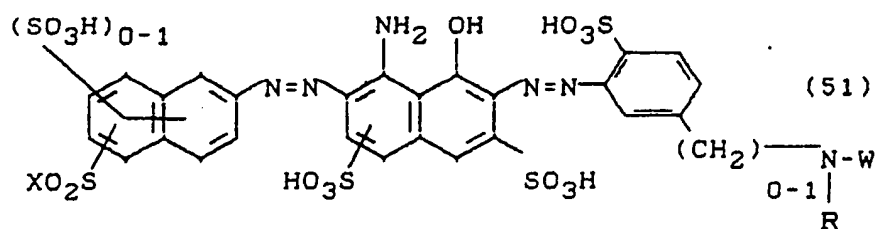
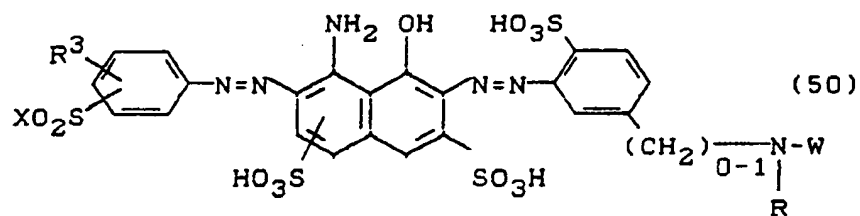
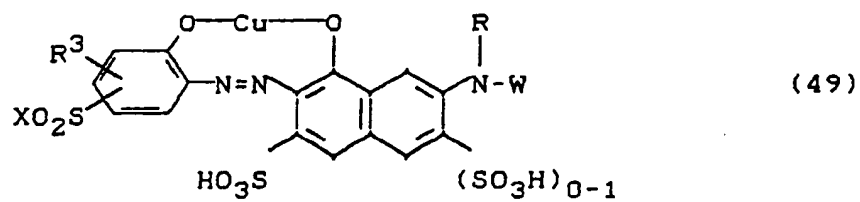
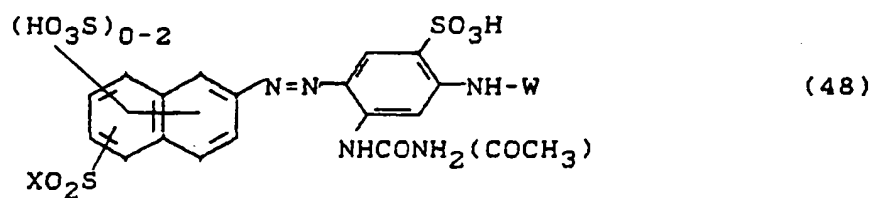
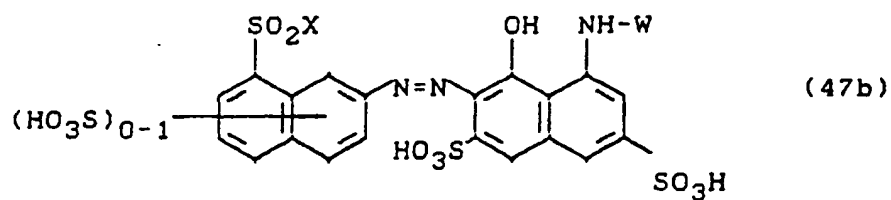
40

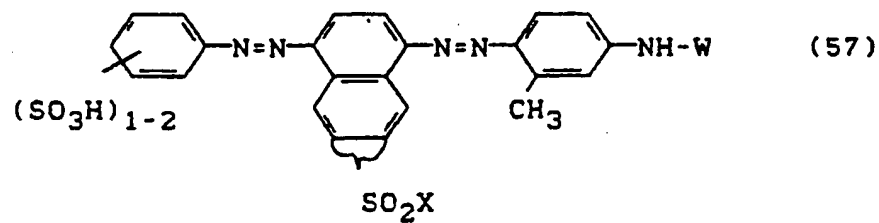
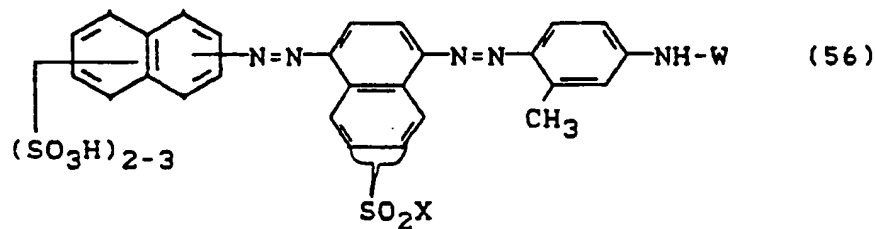
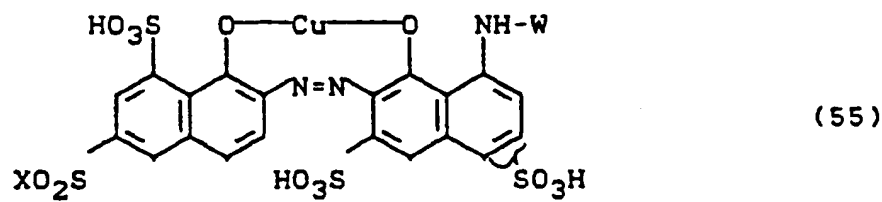
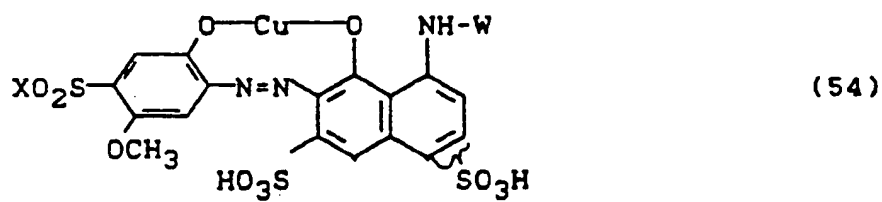
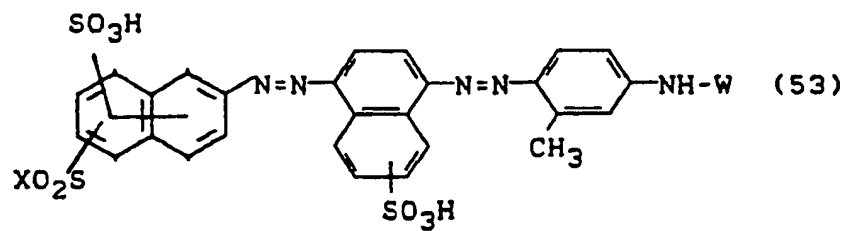
45

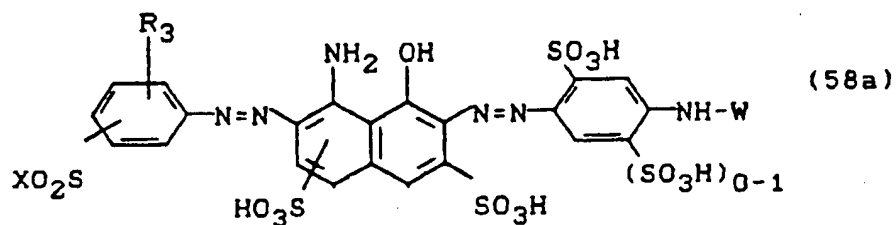
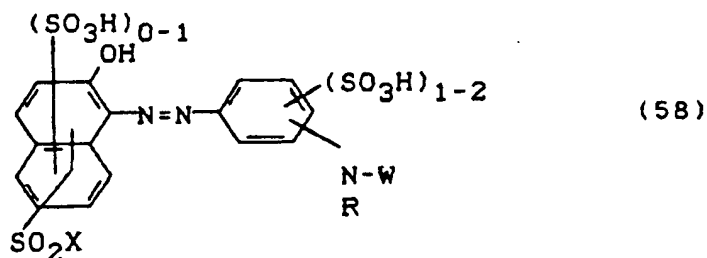


50

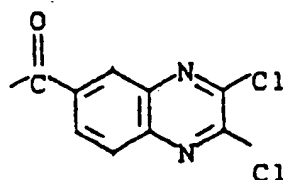
55







Bevorzugte Farbstoffe (2) sind solche, in denen B und B' für eine direkte Bindung steht, weiterhin solche, in denen -SO₂X für -SO₂-CH=CH₂ oder -SO₂CH₂CH₂OSO₃H, und solche, in denen Z für



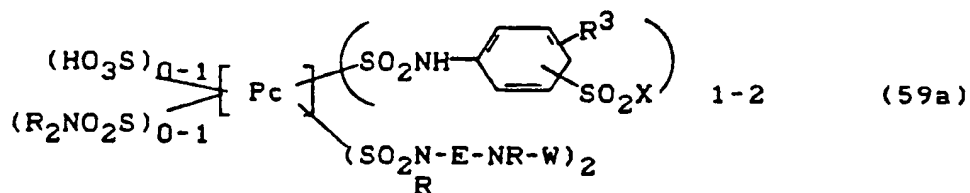
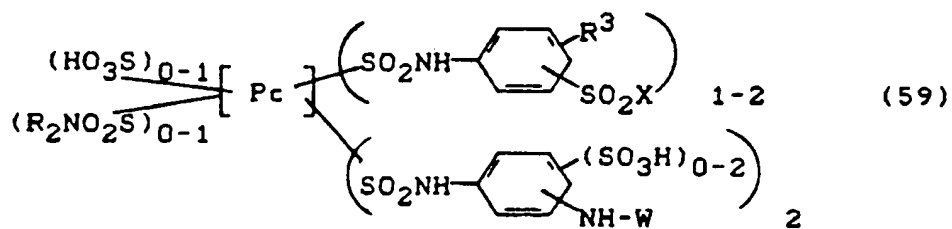
steht;

weiterhin solche, die 1 bis 6 wasserlöslichmachende Gruppen, insbesondere Sulfogruppen, aufweisen.

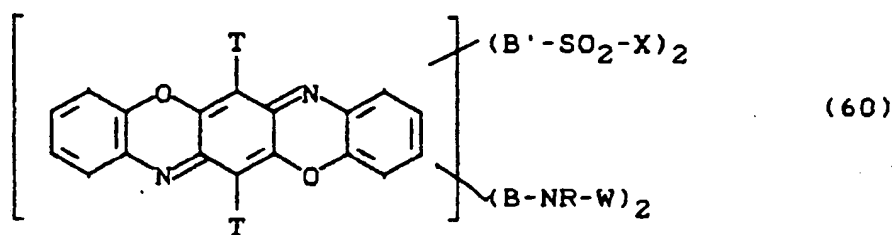
Bevorzugte Farbstoffe (2) sind weiterhin solche, bei denen Fb' für einen Farbstoffrest aus der Phthalocyanin-, Formazan- und insbesondere der Triphenyldioxazinreihe steht.

Besonders bevorzugt sind die Farbstoffe der Formeln (59) bis (63), in denen X für -CH₂CH₂OSO₃H und

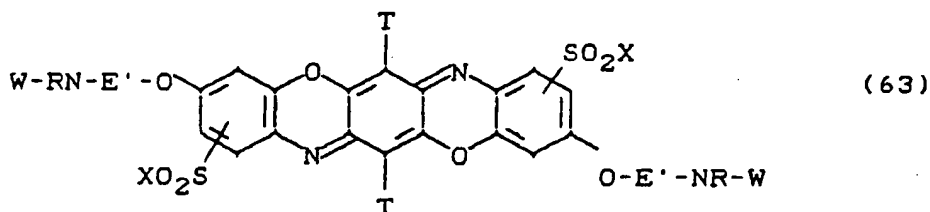
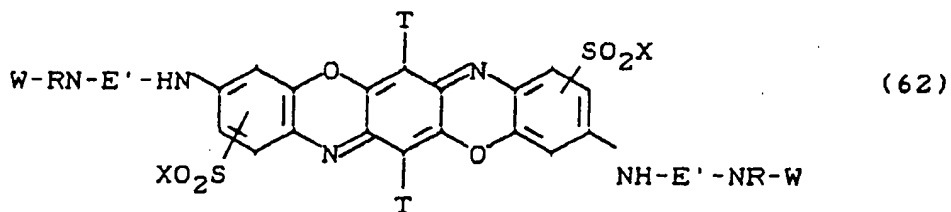
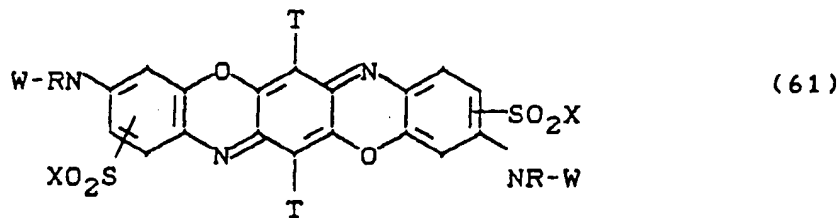
W für  steht.



worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt; E = aliphatisches Brückenglied, insbesondere C₂-C₄-Alkylen und R die obengenannte Bedeutung besitzt.



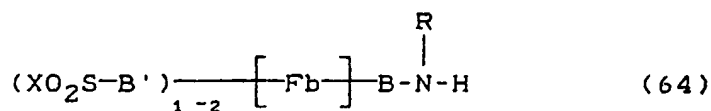
vorzugsweise



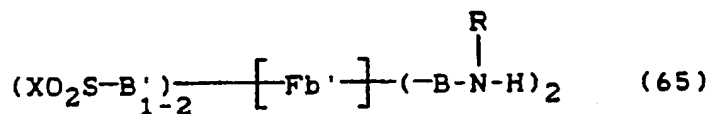
30 wobei E' = aliphatisches oder aromatisches Brückenglied, insbesondere C₂-C₄-Alkylen oder Phenylen und T, R, B, B', W, X die obengenannte Bedeutung haben.

Die neuen Farbstoffe lassen sich nach den verschiedenartigsten in der Farbstoffchemie üblichen Herstellungsverfahren erhalten, Beispielfhaft seien die folgenden genannt:

1) Farbstoffe der Formeln



bzw.



werden in an sich bekannter Weise mit 1 oder 2 Mol einer Reaktivkomponente

Z - Hal (66)

worin

Hal = Cl, Br, F

unter Abspaltung von H-Hal umgesetzt.

2) Farbstoffe der Formeln (1) und (2) mit dem Rest -SO₂X = SO₂CH₂CH₂OH werden in bekannter

Weise zu den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) mit dem Rest $-\text{SO}_2\text{X} = \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ sulfatiert.
3) Vorprodukte von Fb bzw. Fb' mit 1 bis 2 Resten $-\text{SO}_2\text{X}$ bzw. 1 bis 2 Resten

5



werden miteinander, beispielsweise durch Kondensation oder wie im Falle von Diazo- bzw. Kupplungskomponenten durch Kupplung, umgesetzt und anschließend gegebenenfalls metallisiert.

Solche Vorprodukte sind beispielsweise bekannte Diazokomponenten, Kupplungskomponenten, 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure-Verbindungen, aromatische oder aliphatische primäre oder sekundäre Amine, Phthalocyaninsulfochloride, Aminophenolverbindungen und Aminobenzoesäure-Verbindungen. Solche Ausgangsverbindungen und deren Reaktionsweisen sind in großer Zahl in der Literatur für die Herstellung von bekannten Farbstoffen beschrieben.

Als Diazokomponenten, die 1 bis 2 Gruppen $-\text{SO}_2\text{X}$ enthalten, seien genannt:

Anilin-4- β -sulfatoethylsulfon, Anilin-4- β -thiosulfatoethylsulfon, Anilin-4-vinylsulfon, Anilin-4- β -chlorethylsulfon, Anilin-3- β -sulfatoethylsulfon, Anilin-3-vinylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5- β -sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5- β -thiosulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5-vinylsulfon, 4-Methoxy-anilin-3- β -sulfatoethylsulfon, 4-Methoxy-anilin-3- β -vinylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4- β -sulfatoethylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4-vinylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4- β -sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4- β -sulfatoethylsulfon, Anilin-2- β -sulfatoethylsulfon, 2-Chloranilin-5- β -sulfatoethylsulfon, 4-Chloranilin-3- β -sulfatoethylsulfon, 3-(3- oder 4-Aminobenzoyl)-aminophenyl- β -sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-vinylsulfon, 6-Carboxy-anilin-3- β -sulfatoethylsulfon, 6-Carboxy-anilin-3-vinylsulfon, 2-Sulfoanilin-4- β -sulfatoethylsulfon, 2-Sulfoanilin-4-vinylsulfon, 2,4-Disulfoanilin-5-vinylsulfon, 2-Hydroxyanilin-5- β -sulfatoethylsulfon, 2-Hydroxy-anilin-4- β -sulfatoethylsulfon, 3-Sulfo-2-hydroxy-anilin-5- β -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-8- β -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-6- β -sulfatoethylsulfon, 1-Sulfo-2-naphthylamin-6- β -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-4- β -sulfatoethylsulfon, 1-Sulfo-2-naphthylamin-5- β -sulfatoethylsulfon, 6-Sulfo-2-naphthylamin-8- β -sulfatoethylsulfon, 2-Amino-3-sulfonaphthalin-6,8-bis-(β -sulfatoethylsulfon), 2-Brom-1-aminobenzol-4- β -sulfatoethylsulfon, 2,6-Dichlor-1-aminobenzol-4- β -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-5- β -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-5- β -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-8- β -sulfatoethylsulfon, 8-Sulfo-2-naphthylamin-6- β -sulfatoethylsulfon.

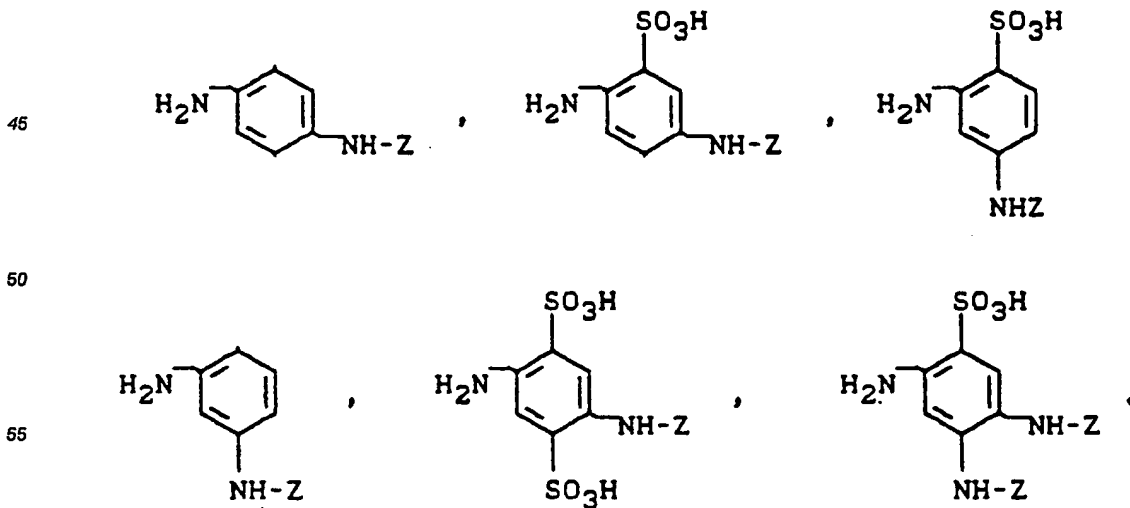
Geeignete Diazokomponenten mit dem Rest

35



sind beispielsweise

40



Aromatische Monoamine und Diamine, die sowohl als Diazo- als auch als Kupplungskomponente bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Disazoverbindungen verwendet werden können, sind beispielsweise:

Anilin, 3-Methylanilin, 3-Chloranilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 3-Methoxyanilin, 3-Methyl-6-methoxyanilin, 3-Aminophenylharnstoff, 3-Acetylaminobenzol-1-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6- β -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-7- β -sulfatoethylsulfon, 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diamino-4-methyl- oder -methoxy-benzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin, 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure, 3-Acetylaminobenzol, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 3-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-N-Acetoacetylaminobenzol, 1-N-Acetoacetylaminobenzol-4-methylaminobenzol, 1-N-Acetoacetylaminobenzol-3-methyl-4-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylaminobenzol-3-methoxy-4-aminobenzol, 4-Amino-3-sulfo-acetoacetylanilid, 1-(3'-Amino-phenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(4'-Aminophenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(3'- oder -4'-Aminophenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Sulfo-4'-aminophenyl)-3-carbethoxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Amino-4'-sulfo-phenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(2',4',6'-Trimethyl-3'-amino-5'-sulfophenyl)-3-carbethoxy-pyrazolon(5), 1-(4'-Amino-phenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(3'-Amino-6'-methyl-phenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5).

Aromatische Diamine, die als Tetrazokomponenten zur Herstellung von erfindungsgemäßen Disazoverbindungen dienen können, sind beispielsweise:

1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino-4-methyl-benzol, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methyl-benzol, 1,6-Diamino-naphthalin-4-sulfonsäure, 2,5-Diamino-4,8-disulfo-naphthalin, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, 2,7-Diamino-diphenylsulfon-4,5-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-benzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-benzophenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlor-benzophenon, 4,4'- oder 3,3'-Diamino-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy- oder -3,3'-dimethyl- oder -2,2'-dimethyl- oder -2,2'-dichlor- oder -3,3'-diethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-6,6'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder 3,3'-disulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl- oder -3,3'-dimethoxy- oder -2,2'-dimethoxy-6,6'-disulfodiphenyl, 4,4'-Diamino-2,2',5,5'-tetrachlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder -3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-5,5'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-2-nitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-5-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2',3,3'-tetramethyl-diphenylmethan, 4,4'-diamino-diphenylethan, 4,4'-Diamino-stilben, 4,4'-diamino-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1,2-Di-(4'-amino-phenoxy)-ethan.

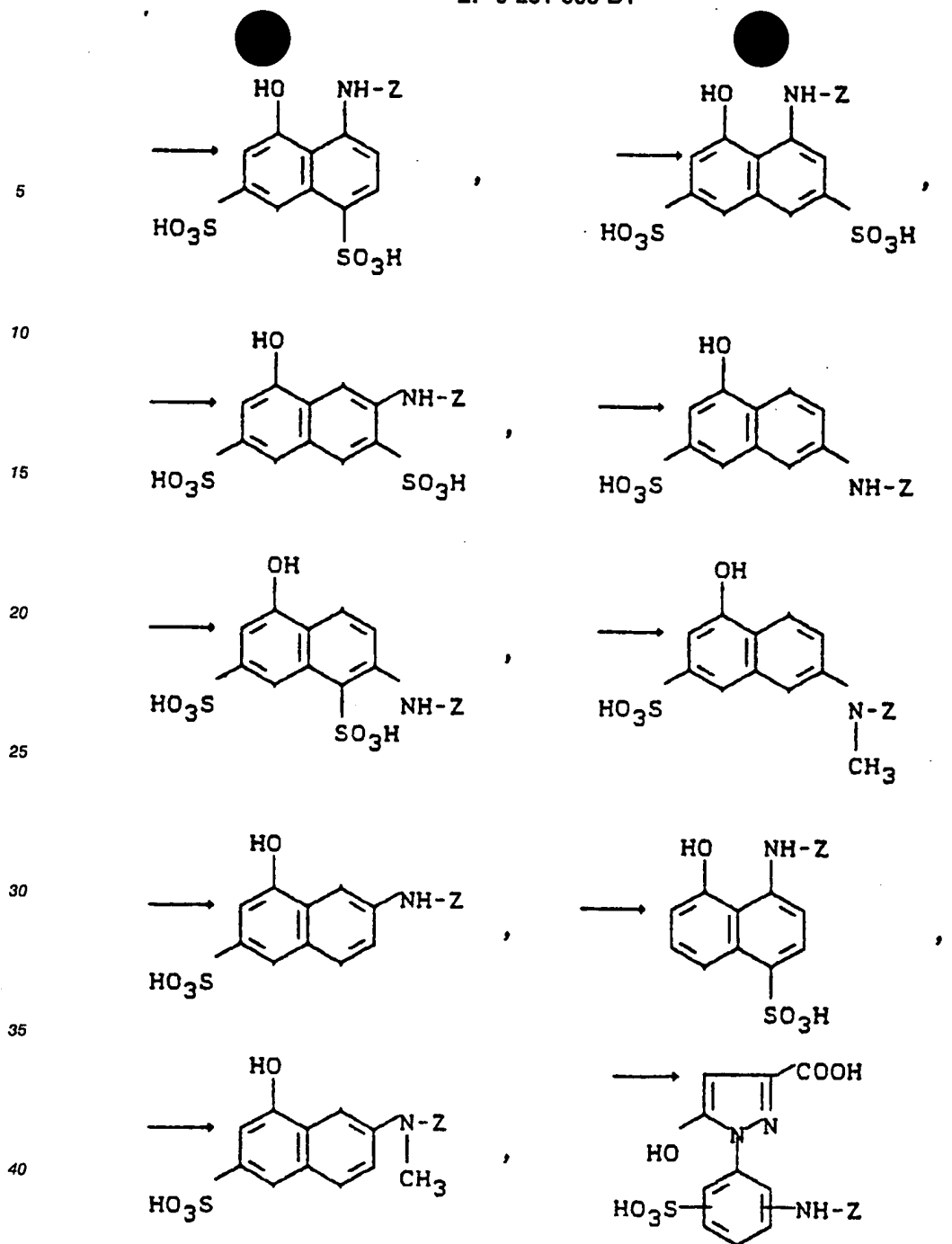
Kupplungskomponenten, die in den erfindungsgemäßen Mono- oder Disazofarbstoffen enthalten sein können oder zu deren Herstellung dienen, sind insbesondere beispielsweise die Verbindungen der Formeln:

40

45

50

55



45 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mono- und Disazoverbindungen und auch deren Metallkomplexfarbstoffe kann in üblicher Weise vorgegangen werden, indem beispielsweise analog den bekannten Diazotierungs- und Kupplungsmethoden Umsetzung der diazotierten aromatischen Amine mit den Kupplungskomponenten erfolgt und diese Azoverbindungen gegebenenfalls durch nachfolgende Metallisierung analog bekannten Verfahrensweisen (s. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4. Ausgabe
50 (1965), Band 10/3, S. 452 ff.; Angewandte Chemie 70, 232-238 (1958); Angewandte Chemie 64, 397 (1952)) in die entsprechenden Schwermetallkomplexverbindungen, wie die Kupfer-, Kobalt- oder Chromkomplexverbindungen, überführt.

Man kann beispielsweise jedoch auch so vorgehen, daß man ein aromatisches Amin, das beispielsweise die Gruppe der Formel -SO₂X ein- oder zweimal gebunden enthält, diazotiert und auf eine Kupplungskomponente kuppelt, die noch eine freie acylierbare Aminogruppe besitzt. Die so hergestellte Azoverbindung
55 kann sodann, in bekannter Weise, mit einer Verbindung Z-Hal umgesetzt werden.

Andere Umwandlungsreaktionen der Farbstoffe oder deren Vorprodukte, wie Metallisierungsreaktionen, Sulfierungen, Triazolierungen oder Einführung von Acylamino- oder Triazinyl-Gruppierungen, können im

allgemeinen in beliebigen Stufen der Farbstoffsynthese vorgenommen werden. Einzelheiten können den nachfolgend aufgeführten Beispielen entnommen werden.

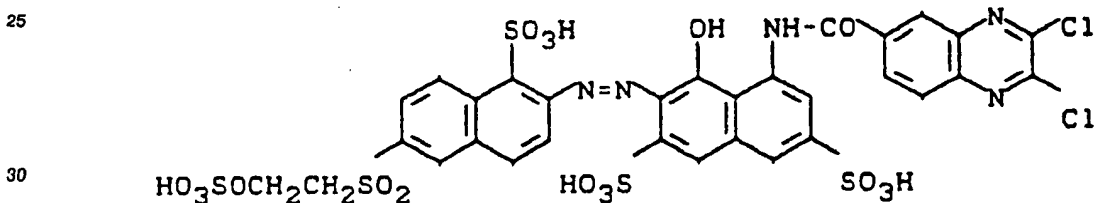
Die angegebenen Formeln sind die der freien Säuren. Bei der Herstellung werden im allgemeinen die Salze erhalten, insbesondere die Alkalisalze wie Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze. Die Farbstoffe können
5 aber auch als konzentrierte Lösungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen OH- oder amidgruppenhaltigen Materialien, insbesondere solchen aus Cellulose und Polyamiden. Sie sind besonders geeignet zum Färben von Cellulosematerialien in Auszieh- und Klotz-Kaltverweilverfahren.

10 Man erhält bei gutem Aufbauvermögen und hohen Fixierausbeuten Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Naßecktheiten.

Beispiel 1

15 0,1 Mol H-Säure werden in 350 ml Wasser alkalisch gelöst, mit Salzsäure auf pH 4 gestellt und mit 0,105 Mol 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei 40 °C acyliert, wobei der pH mit Natriumcarbonat bei 4 gehalten wird. Nach beendeter Kondensation ist das Umsetzungsprodukt in Lösung und wird geklärt. 0,095 Mol 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonylnaphthalin-1-sulfonsäure werden in 300 ml Wasser gelöst und mit Natriumnitritlösung salzsauer diazotiert. Nach dem Entfernen von überschüssigem Nitrit mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu der Kupplungskomponente gegeben und mit Sodalösung pH 6,5 bis 7
20 eingestellt und gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Der so erhaltene Farbstoff der Formel



färbt Baumwolle in bläustichig roten Tönen.

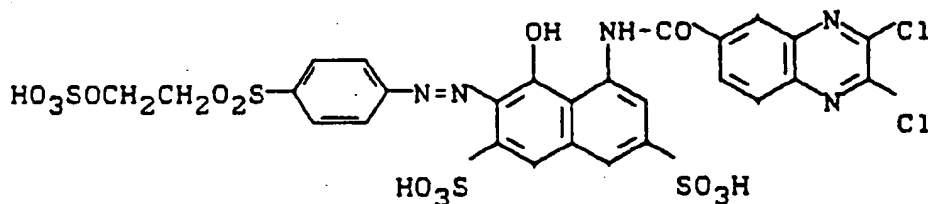
35

Beispiel 2

0,095 Mol 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol werden in Wasser angeschlagen und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Man läßt 30 Minuten nachrühren und entfernt dann überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure. Die Diazotierung wird zu der in Beispiel 1 hergestellten Kupplungskomponente gegeben und mit Natriumcarbonatlösung pH 6 bis 7 eingestellt. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen.

Der Farbstoff der Formel

45



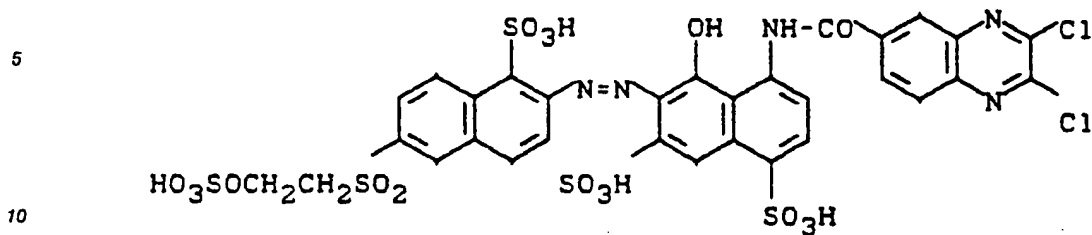
färbt Baumwolle in klaren roten Tönen.

55

Beispiel 3

Arbeitet man entsprechend dem Beispiel 1 und ersetzt die H-Säure durch die K-Säure erhält man den

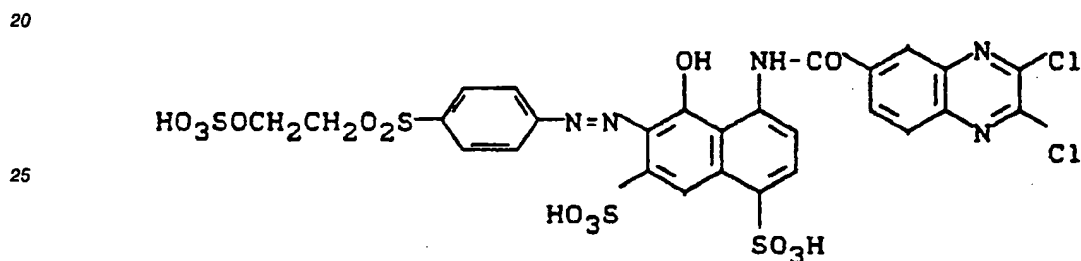
Farbstoff der Formel



der Baumwolle in klaren roten Tönen färbt.

15 Beispiel 4

Arbeitet man entsprechend dem Beispiel 2 und ersetzt die H-Säure durch die K-Säure erhält man den Farbstoff der Formel



30 der Baumwolle in klaren gelbstichig roten Tönen färbt.

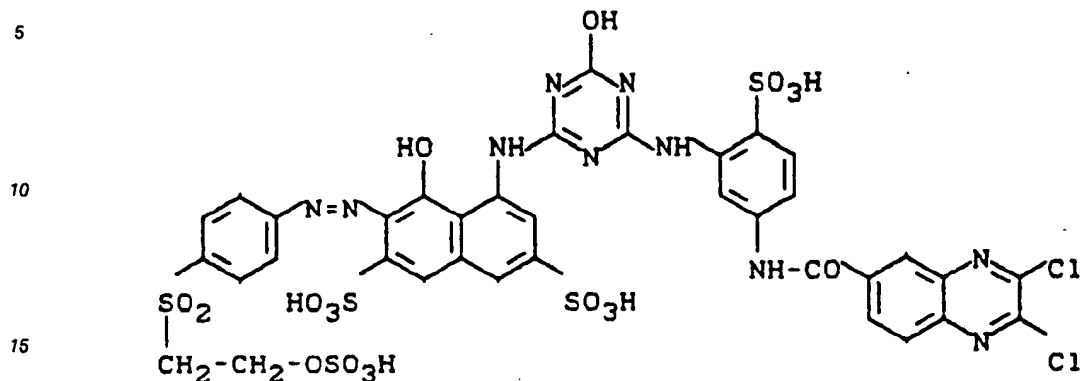
Beispiel 5

281 Teile 4-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin werden in 1.000 Teilen Wasser eingetragen und durch vorsichtige Zugabe von 65 Teilen Natriumcarbonat in Lösung gebracht, wobei sich der pH-Wert auf 6,5 bis 7,0 einstellt. Man läßt 2 Stunden bei diesem pH weiterrühren, gibt sodann 750 Teile Eis und 255 Teile einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure hinzu; anschließend läßt man 173 Teile der 40 %igen wäßrigen Natriumnitritlösung einlaufen, rührt bei 0 bis 5 °C weitere 2 Stunden nach und zerstört sodann überschüssige salpetrige Säure mittels Amidosulfonsäure. In die so hergestellte Diazoniumsalzsuspension läßt man bei einem pH-Wert von 6,0 bis 6,5 unter gleichzeitigem Eintragen von etwa 70 Teilen Natriumcarbonat die Lösung des Kondensationsproduktes von je einem Mol Cyanurchlorid und 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 3-Amino-acetanilid-4-sulfonsäure und 2,3-Dichlor-chinoxalin-6-carbonsäurechlorid einlaufen. Diese Lösung des Kondensationsproduktes wird wie folgt hergestellt: 319 Teile 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure werden unter Rühren in ein Gemisch aus 500 Teilen Wasser und 121 Teilen einer 33 %igen Natronlauge eingetragen; der pH-Wert der Lösung soll anschließend 6,5 bis 7,0 betragen. Diese Lösung läßt man innerhalb von einer Stunde in eine Suspension von 194 Teilen Cyanurchlorid, 800 Teilen Wasser und 800 Teilen Eis bei einem pH-Wert von 3,0 bis 3,8 einlaufen. Es wird noch eine Stunde lang bei 0 bis 5 °C und bei dem angegebenen pH-Wert, der durch Einstreuen von 92 Teilen Natriumbicarbonat gehalten wird, weitergerührt. In die so erhaltene klare Lösung trägt man 221 Teile 3-Amino-acetanilid-4-sulfonsäure ein und danach innerhalb einer Stunde 105 Teile Natriumcarbonat, wobei sich der pH-Wert auf 4,5 bis 5,0 erhöht. Bei diesem pH-Wert läßt man noch 2 Stunden nachrühren, wobei die Temperatur bei 35 bis 40 °C gehalten wird. Die Lösung wird mit 400 Teilen conc. Natriumhydroxid versetzt und 2 Stunden bei 70 bis 75 °C gerührt. Danach wird mit conc. Salzsäure neutralisiert. Zu dieser neutralen Lösung wird die äquivalente Menge 2,3-Dichlor-chinoxalin-6-carbonsäurechlorid gegeben und auf 30 °C erwärmt.

55 Nachdem die Diazoniumsuspension und die Lösung der Kupplungskomponente vereinigt sind, wird das Kupplungsgemisch noch 2 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt, wobei durch portionsweises Einstreuen von 70 Teilen Natriumcarbonat ein pH-Wert von 6,0 bis 6,5 gehalten wird. Nach beendeter Kupplung wird auf 50 °C erwärmt, 40 Teile Kieselgur werden zugegeben, die Lösung geklärt (filtriert) und

das Filtrat sprühgetrocknet.

Es wird ein rotes, elektrolythaltiges Pulver erhalten, das den Farbstoff der Formel



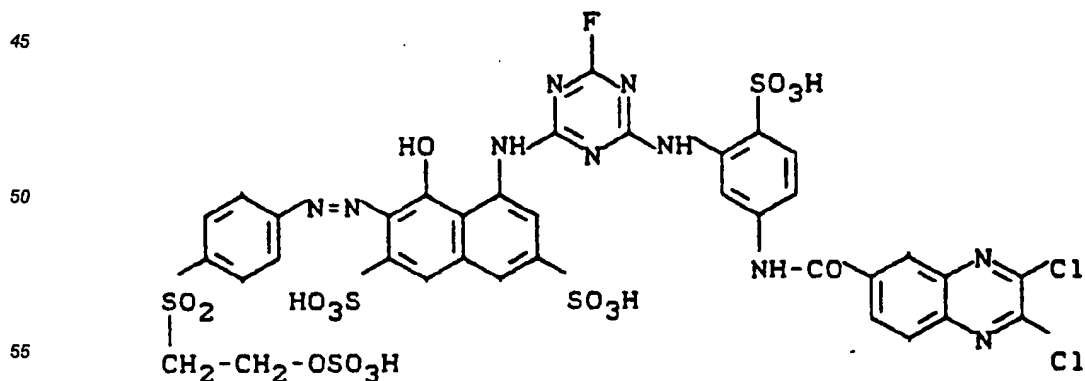
enthält.

- 20 Dieser Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bad oder Cellulosefasermaterialien in Gegenwart von säurebindenden Mitteln nach den in der Technik üblichen Applikations- und Fixiermethoden für faserreaktive Farbstoffe in klaren roten Tönen mit sehr gutem Farbaufbau und hohem Fixiergrad. Die Färbungen besitzen sehr gute Naßecktheiten.

25 Beispiel 6

- 64 Teile 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure werden in 800 Teilen Wasser unter Zusatz von 15 Teilen Natriumcarbonat bei pH 4,5 bis 5,0 gelöst. Man kühlt dann auf 0 °C ab und läßt 28 Teile Cyanurfluorid zutropfen, wobei der pH-Wert fällt und durch Einstreuen von Natriumbicarbonatpulver auf pH 3 bis 4 gehalten wird. Es wird 15 Minuten bei pH 3 bis 4 und 0 °C nachgerührt und dann eine Lösung des
- 30 Kondensationsproduktes von 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid zugegeben. Bei einem pH-Wert von 5 wird 5 Stunden bei 20 bis 25 °C gerührt, bis kein freies Amin mehr durch Diazotierprobe nachweisbar ist.

- Zur Herstellung der Diazoniumverbindung werden 56 Teile Anilin-4-β-sulfatoethylsulfon in 500 Teilen
- 35 Eiswasser suspendiert, mit 45 Teilen conc. wäßriger Salzsäure angesäuert und mit 40 Volumenteilen einer 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Man rührt 2 Stunden bei ca. 5 °C nach und zerstört dann überschüssige salpetrige Säure mittels Amidosulfonsäure. Die so hergestellte Diazoniumsalzlösung läßt man bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,0 langsam in die Lösung der Kupplungskomponente einlaufen. Man rührt 2 Stunden bis zur vollständigen Kupplung nach. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 5,5 bis 6,0
- 40 gehalten. Dann wird der Farbstoff mit Natriumchlorid abgeschieden, auf der Nutsche isoliert und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Nach dem Mahlen wird ein rotes, elektrolythaltiges Farbstoffpulver erhalten, das das Natriumsalz des Farbstoffs der Formel



enthält.

Der Farbstoff färbt Baumwolle und Wolle nach den üblichen Färbe- und Druckmethoden für Reaktivfarbstoffe in roten Tönen mit sehr guten Naßechtheitseigenschaften.

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

Nr.	Beispiel	Farbton
7		blauastichig rot
8		"
9		"

Nr.	Beispiel	Farbton
10		gelbstichig rot
11		"
12		rot

Nr.	Beispiel	Farbton
13		blau stichig rot
14		"
15		gelb stichig rot

Nr.	Beispiel	Farbton
16	$\text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	blaustichig rot
17	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	"
18	$\text{HO}_3\text{SOH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	rot
19	$\text{HO}_3\text{SSH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	gelbstichig rot

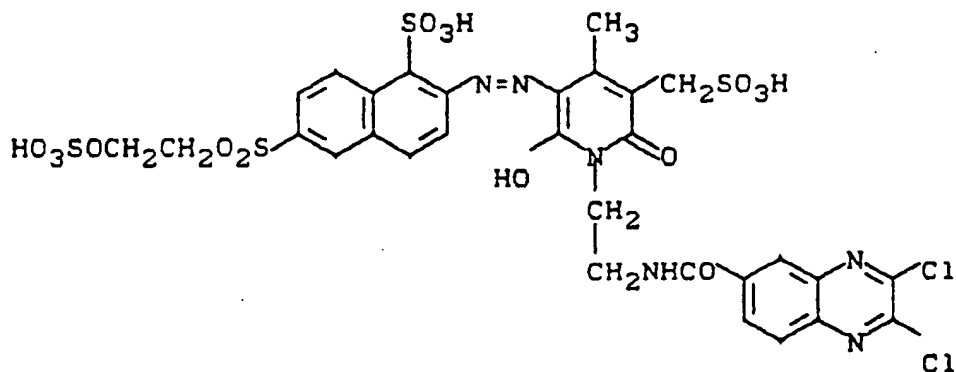
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
	Nr.	20
	Beispiel	
	Farbton	gelbstichig rot

55 Beispiel 21

0,1 Mol 1-Aminoethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon (2) werden in Wasser gelöst und mit 0,105 Mol 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid umgesetzt. Der pH-Wert wird mit Sodalösung bei 7,5

gehalten. Nach beendeter Kondensation wird mit der in Beispiel 1 hergestellten Diazotierung versetzt. Durch Abstopfen mit Sodalösung auf pH 5 bis 6 wird die Kupplung herbeigeführt. Der Farbstoff wird ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Es resultiert ein in Wasser leicht lösliches gelbes Farbstoffpulver. Nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsverfahren erhält man damit auf Baumwolle stark grünstichig gelbe Färbungen.

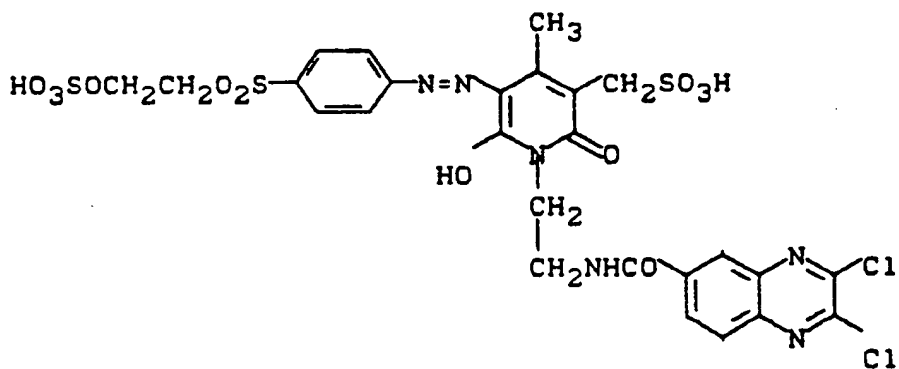
Der Farbstoff entspricht der Formel



Beispiel 22

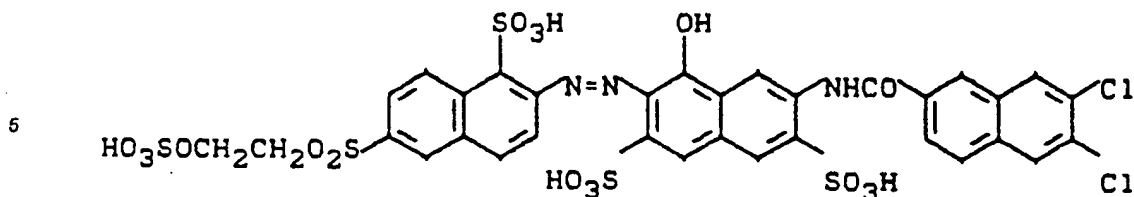
Einen gleich wertvollen Farbstoff erhält man nach der Arbeitsweise des Beispiels 21 unter Verwendung der Diazotierung aus Beispiel 2.

Der Farbstoff entspricht der Formel



Beispiel 23

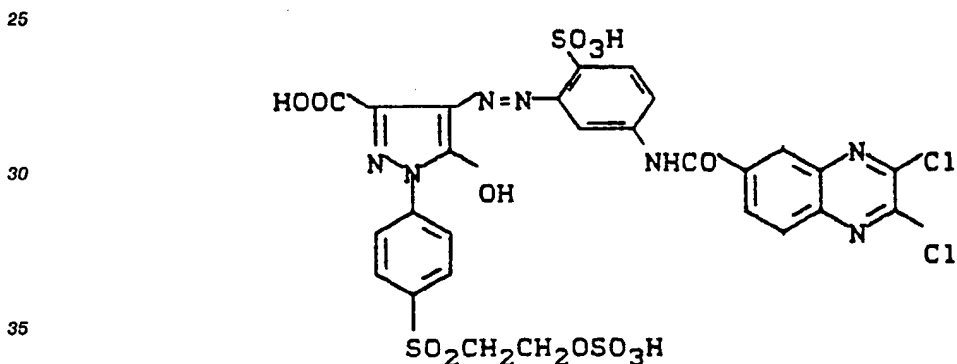
Ersetzt man die 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure) im Beispiel 1 durch die 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und arbeitet ansonsten wie in diesem Beispiel angegeben, erhält man ein rotes Pulver, das den Farbstoff der Formel



10 enthält. Dieser Farbstoff färbt Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsmethoden in Scharlachtönen.

Beispiel 24

15 0,1 Mol 4-Acetylamino-2-aminobenzolsulfonsäure werden in 100 ml Wasser mit Natronlauge neutral gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und bei 0°C mit Natriumnitritlösung diazotiert. Nach einer Stunde wird überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure entfernt. Zu dieser Diazotierung gibt man die äquivalente Menge 1-(4'-Hydroxyethylsulfophenyl)-pyrazol-5-on-3-carbonsäure und hebt den pH mit Natronlauge auf 5. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird aufgeheizt, mit Schwefelsäure versetzt und bei 90°C die
20 Acetylgruppe verseift. Der Farbstoff fällt aus, wird abgesaugt und getrocknet. Anschließend wird zur Sulfatierung der Hydroxygruppe in Monohydrat eingetragen. Nach dem Austragen auf Eiswasser wird mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei pH 4 und 40°C kondensiert. Der Farbstoff wird ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein bräunliches Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel



40 enthält und Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsmethoden in grünstichig gelben Tönen färbt.

Beispiel 25

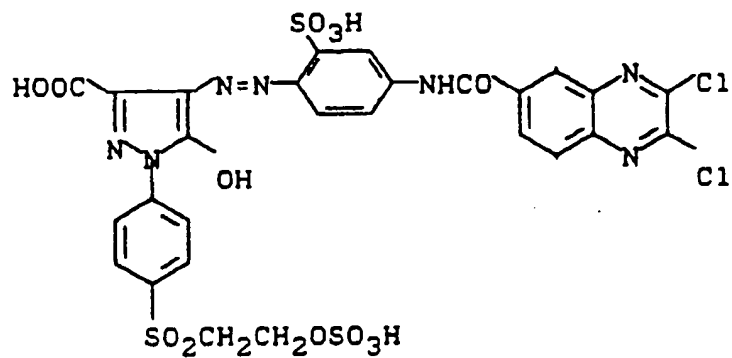
Arbeitet man analog dem Beispiel 24 und setzt anstelle von 4-Acetylamino-2-aminobenzolsulfonsäure
45 die 5-Acetylamino-2-amino-benzolsulfonsäure ein, erhält man den Farbstoff der Formel

50

55

5

10



15 der Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsmethoden in goldgelben Tönen färbt.
 Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle in den angegebenen Farbtönen färben.

20

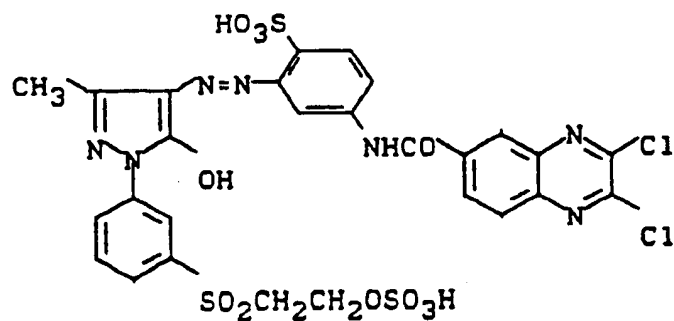
Nr.

Beispiel

Farbton

25

26

grünstichig
gelb

30

35

40

45

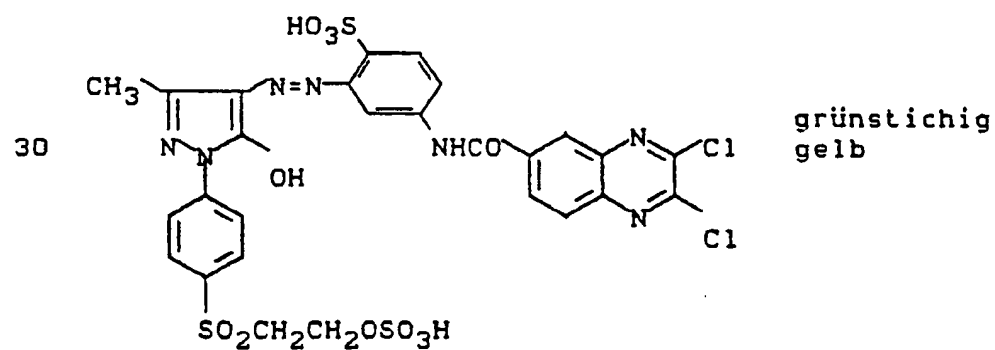
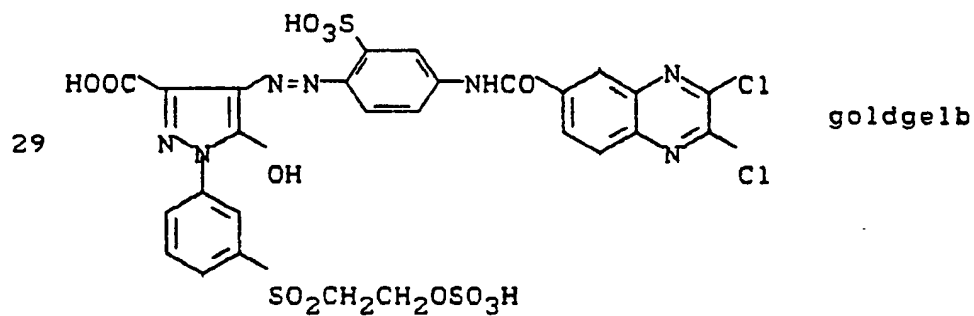
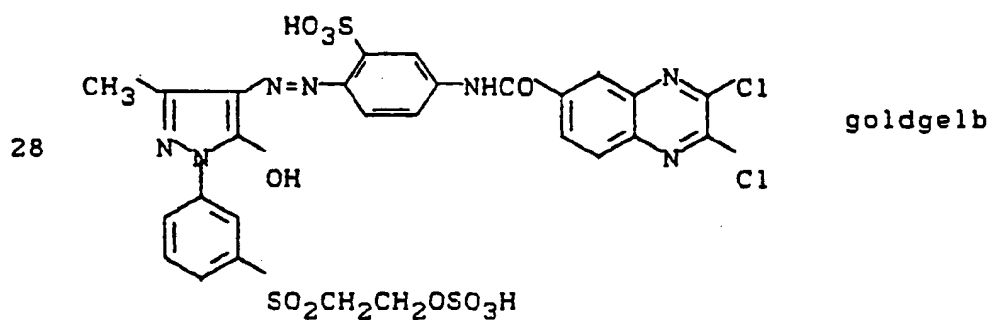
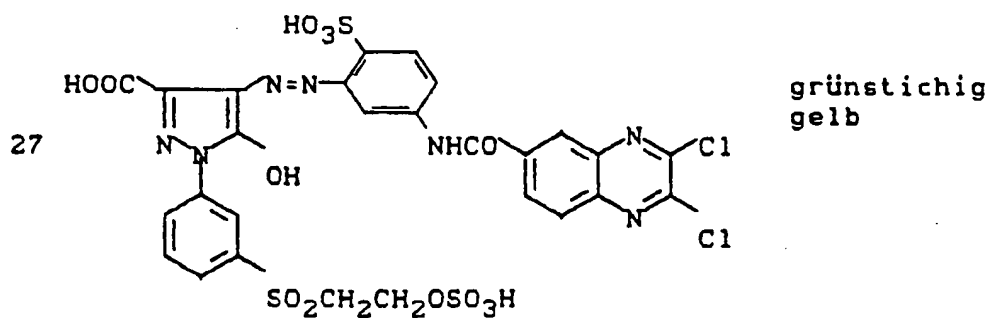
50

55

Nr.

Beispiel

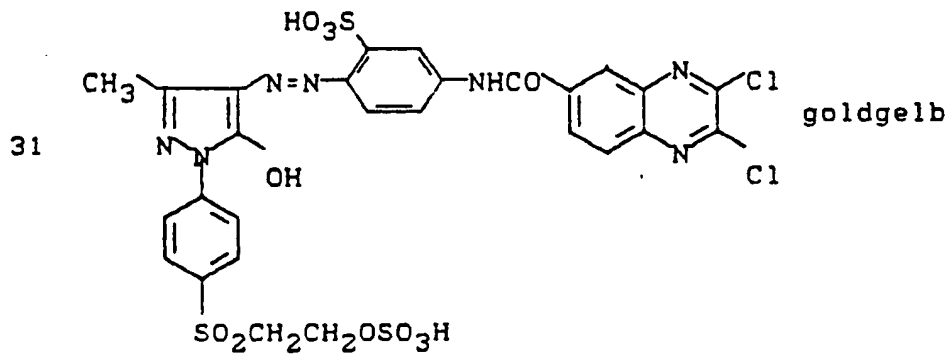
Farbton



Nr.

Beispiel

Farbton



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

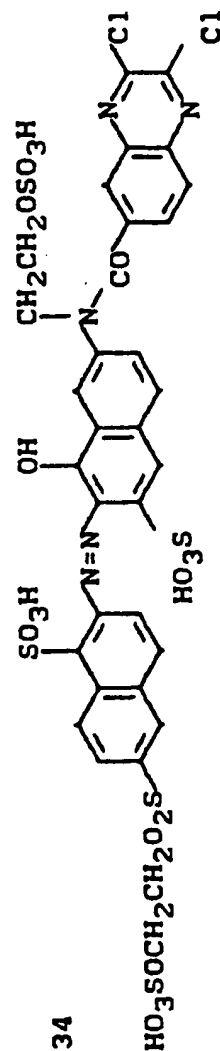
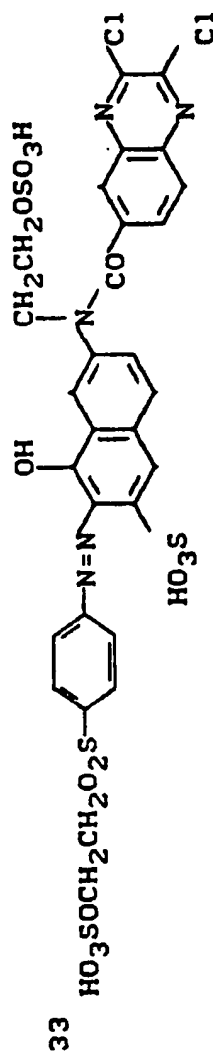
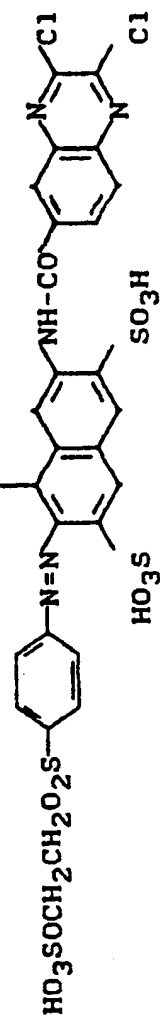
55

Farblon

Scharlach

Beispiel

Nr.



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Farbton

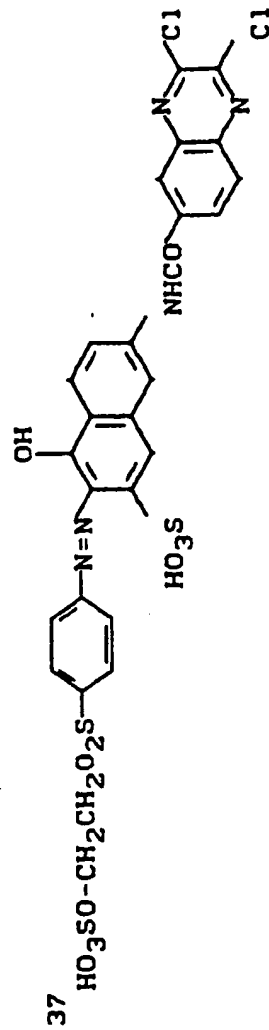
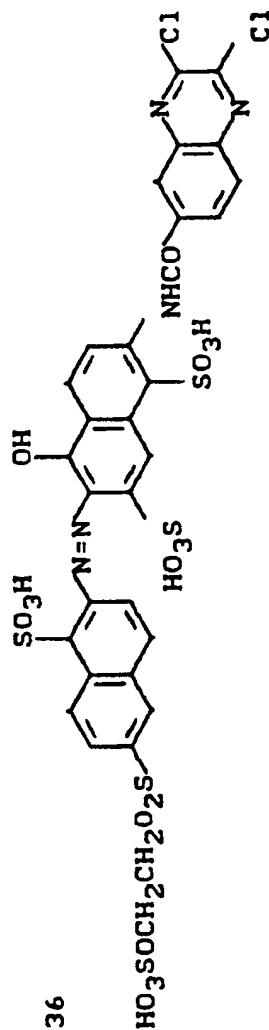
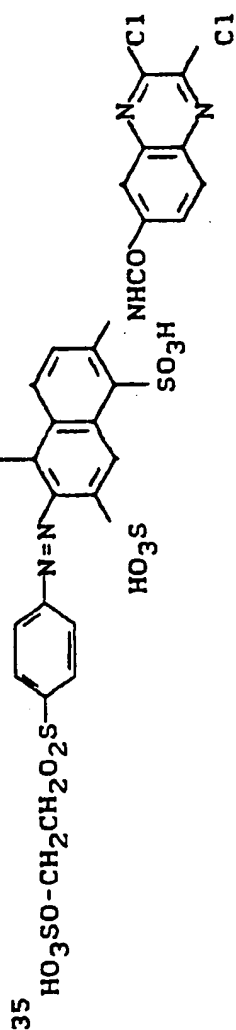
Orange

Scharlach

Orange

Beispiel

Nr.



5

Farbton

Scharlach

10

15

20

25

30

35

40

45

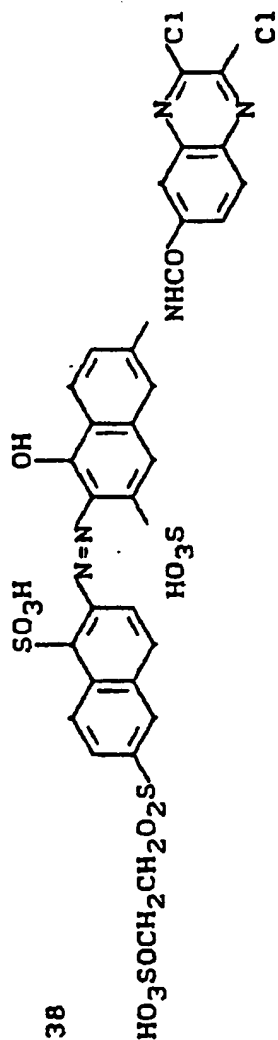
50

55

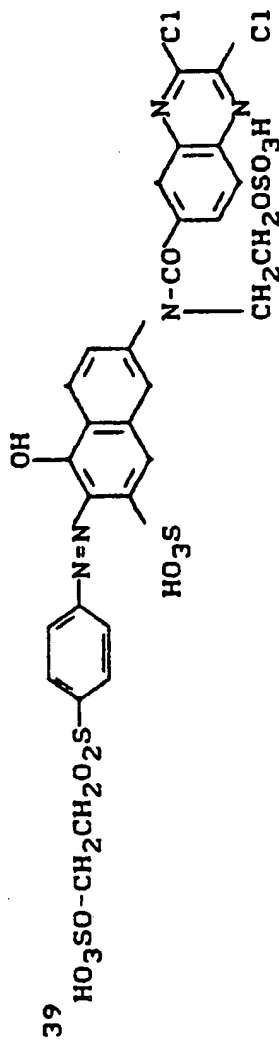
Beispiel

Nr.

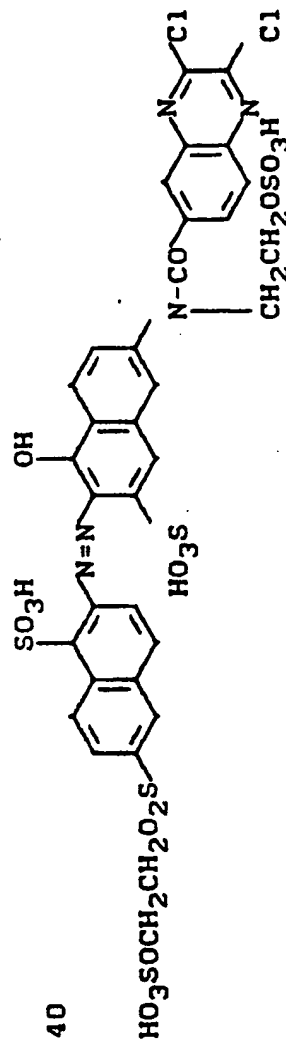
38



39



40



Orange

Scharlach

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Farbton

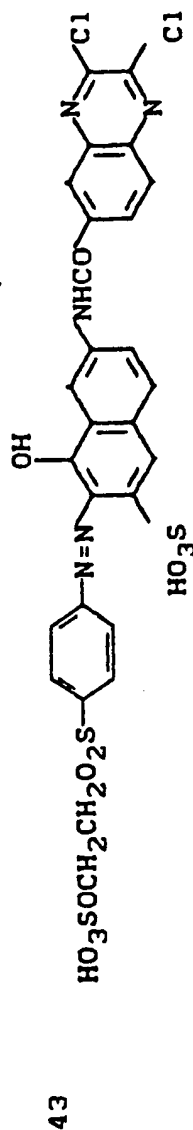
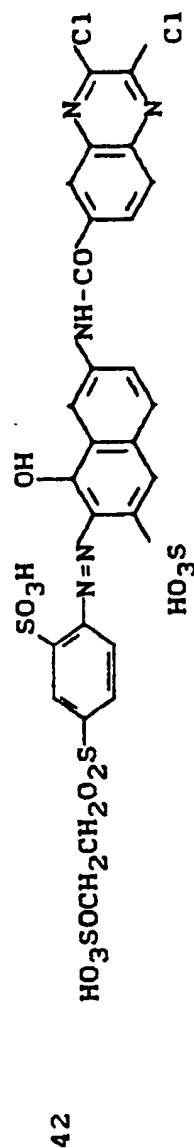
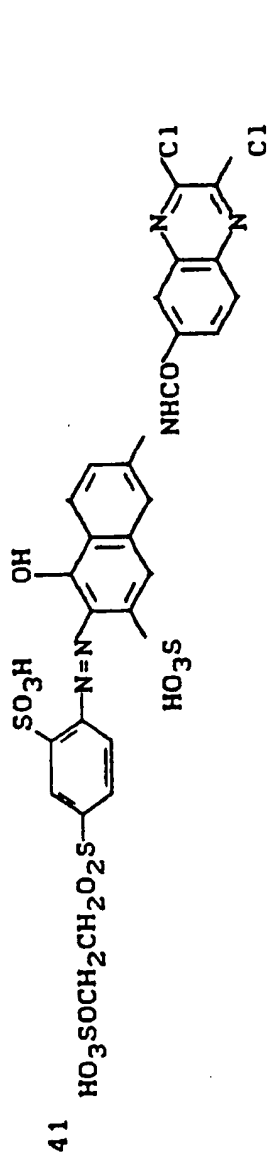
Orange

"

Scharlach

Beispiel

Nr.

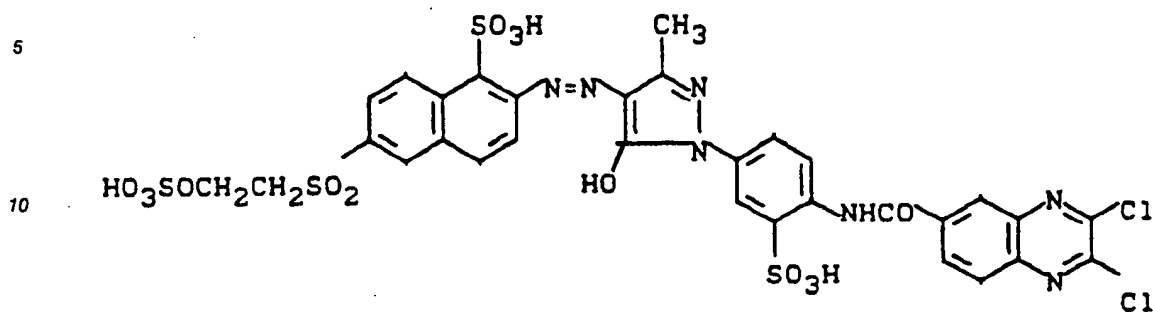


	Farbton	Scharlach
5		
10		
15		
20		
25		
30	Beispiel	
35		
40		
45		
50	Nr.	
	44	<chem>HO3SOCH2CH2O2S-c1ccc2cc(ccc2c1)N=Nc3cc(O)ccc3NC(=O)c4ccc5nc(Cl)c(Cl)cc5c4</chem>

Beispiel 45

0,1 Mol 1-(4'-Amino-3'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon werden in 400 ml Wasser mit Natronlauge
 55 neutral gelöst, mit Salzsäure auf pH 4 gestellt und mit der äquivalenten Menge an 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei 35° C acyliert, wobei die entstehende Salzsäure mit Sodalösung neutralisiert wird. Zu der so hergestellten Kupplungskomponente wird eine wie in Beispiel 1 hergestellte Diazotierung von 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonylnaphthalin-1-sulfonsäure gegeben und der pH-Wert mit Natriumacetatlösung bei

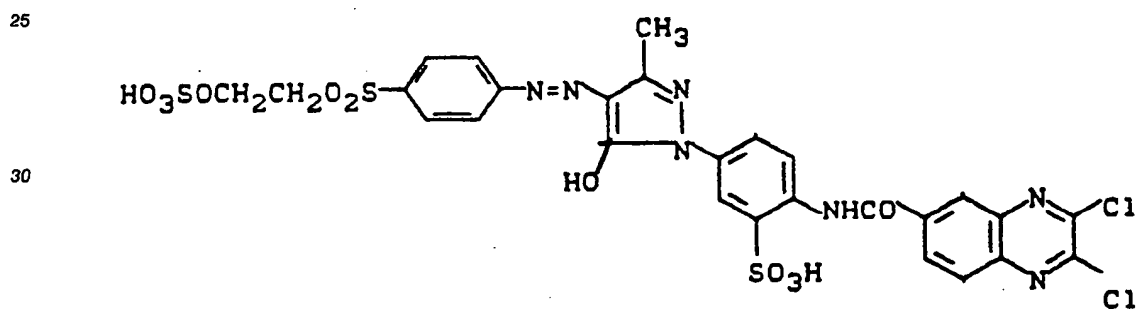
4 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein bräunliches Pulver, das den Farbstoff der Formel



enthält und Baumwolle in gelben Tönen färbt.

Beispiel 46

20 Setzt man im Beispiel 45 anstelle der Diazotierung von 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure die Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol ein, erhält man ebenfalls einen wertvollen Farbstoff der Formel

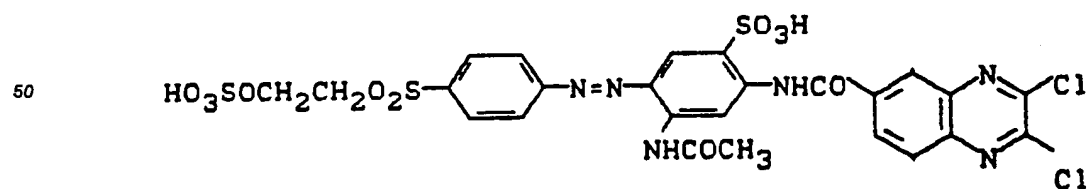


der Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsverfahren in gelben Tönen färbt.

Beispiel 47

40 Die analog Beispiel 2 hergestellte Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird mit 4-Acetylamino-2-amino-benzol-1-sulfonsäure versetzt und der pH mit Natriumacetatlösung auf pH 2 angehoben und gehalten. Nach beendeter Kupplung wird bei pH 4 und 40°C mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid acyliert, wobei entstehende Salzsäure mit Sodalösung neutralisiert wird. Nach Ende der

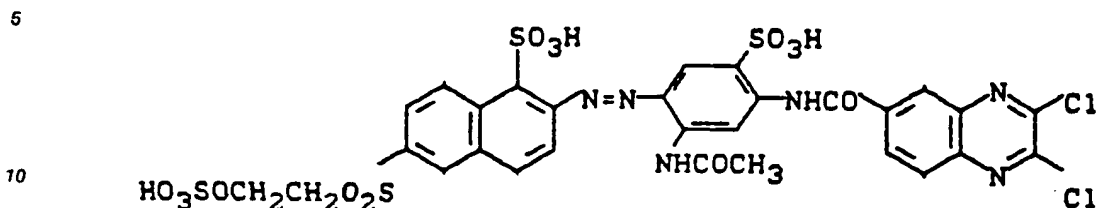
45 Kondensation wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Der Farbstoff der Formel



färbt Baumwolle in gelben Tönen.

Beispiel 48

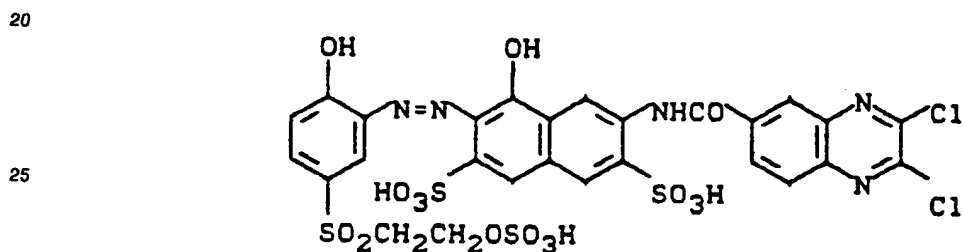
Ersetzt man im Beispiel 47 die Diazokomponente durch die Diazokomponente des Beispiels 1, erhält man einen Farbstoff der Formel



der Baumwolle in gelben Tönen färbt.

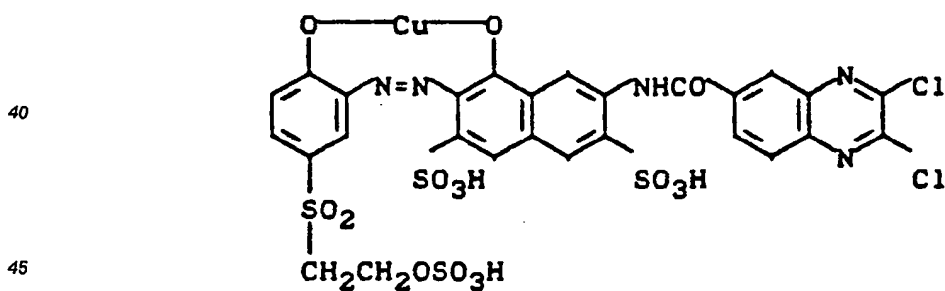
Beispiel 49

0,1 Mol des Azofarbstoffes der Formel



30 werden in 1 l Wasser neutral gelöst. Man streut bei Raumtemperatur 28 g Kupfersulfat (CuSO₄ · 5H₂O) ein und hält durch gleichzeitiges Eintropfen von Sodalösung den pH zwischen 5,5 und 6,5. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen.

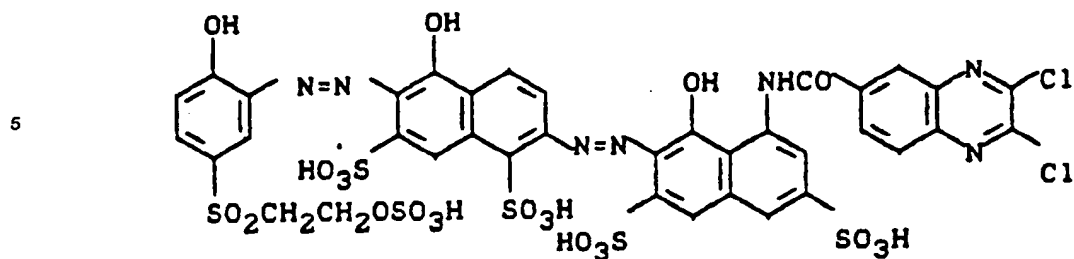
Man erhält ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Baumwolle nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbeverfahren rubin färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel



Der in diesem Beispiel verwendete Azofarbstoff wird erhalten, indem man 2-Amino-4-sulfatoethylsulfonylphenol diazotiert und bei pH 5,5 bis 6,5 auf das Kondensationsprodukt kuppelt, das man durch Acylierung von 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid erhält.

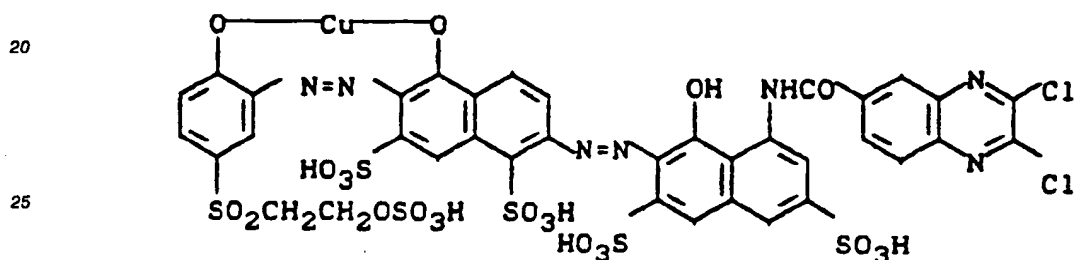
Beispiel 50

55 0,1 Mol des Disazofarbstoffes der Formel



werden in 1 l Wasser neutral gelöst, bei Raumtemperatur mit 28 g Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) versetzt und durch Eintropfen von Sodalösung bei pH 5,5 bis 6,5 gehalten. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen.

15 Man erhält ein dunkelblaues Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Baumwolle nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbeverfahren in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

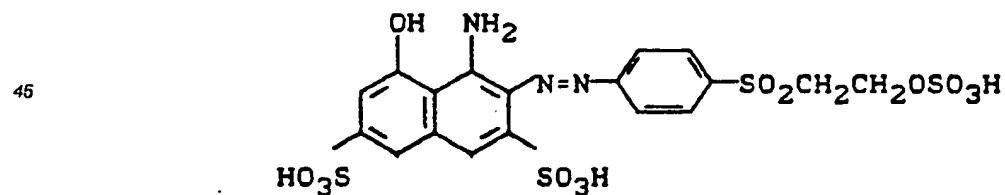


30 Der in diesem Beispiel verwendete Disazofarbstoff wird erhalten, indem man 2-Amino-4-sulfatoethylsulfonfylphenol diazotiert, bei pH 5,5 bis 6,5 auf 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-1,7-disulfonsäure kuppelt, den resultierenden Aminoazofarbstoff diazotiert und bei pH 5,5 bis 6,5 auf das Kondensationsprodukt kuppelt, das man durch Acylierung von 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid erhält.

35 Beispiel 51

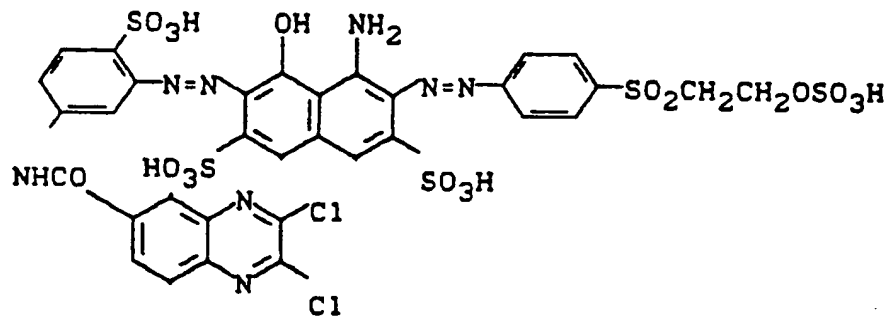
0,1 Mol 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in Wasser mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei pH 4 und 40°C acyliert, wobei entstehende Salzsäure mit Sodalösung neutralisiert wurde. Die wäßrig-salzsäure Diazotierung dieses Kondensationsproduktes wurde zu dem Azofarbstoff der Formel

40

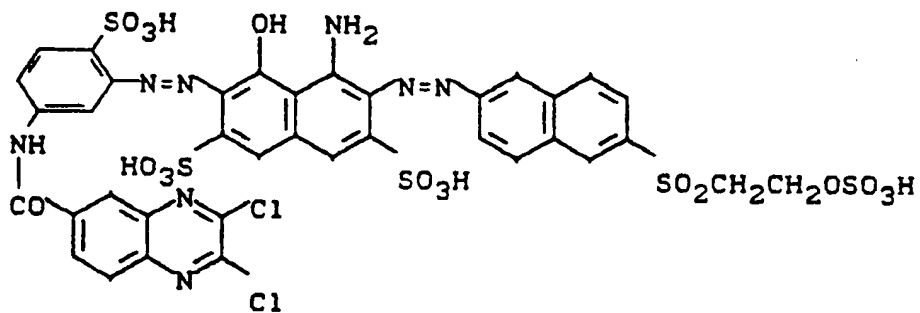


gegeben und der pH-Wert durch Eintropfen von Sodalösung bei 6,5 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurde der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

55

Beispiel 52

0,1 Mol wäßrig-salzsauer diazotiertes 2-Amino-6-sulfoethylsulfonylnaphthalin wird mit der äquivalenten Menge neutral gelöster 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure tropfenweise versetzt. Nachdem die saure Kupplung beendet ist, gibt man die Diazotierung aus Beispiel 51 hinzu und stellt mit Sodalösung pH 6,5 ein. Nach beendeter Kupplung wurde der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen bis schwarzen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel



Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

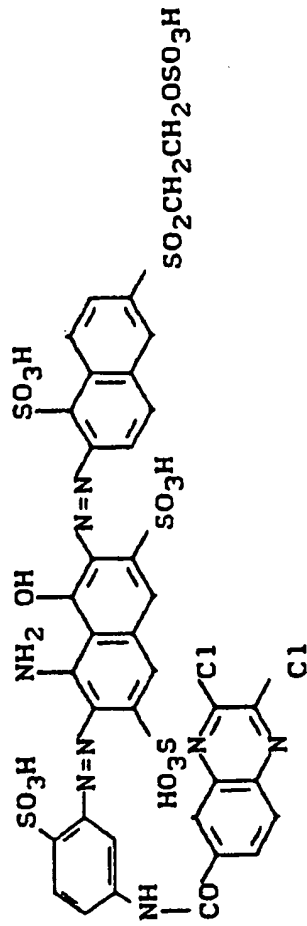
Farbton

marineblau

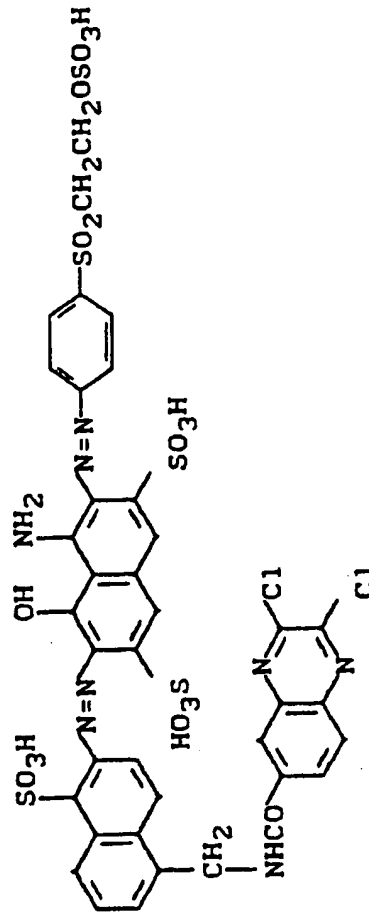
Beispiel

Nr.

53



54

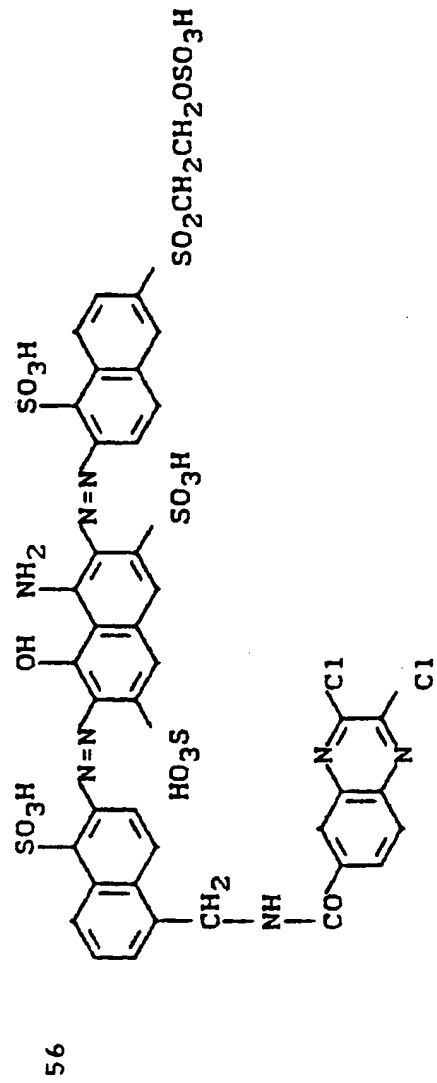
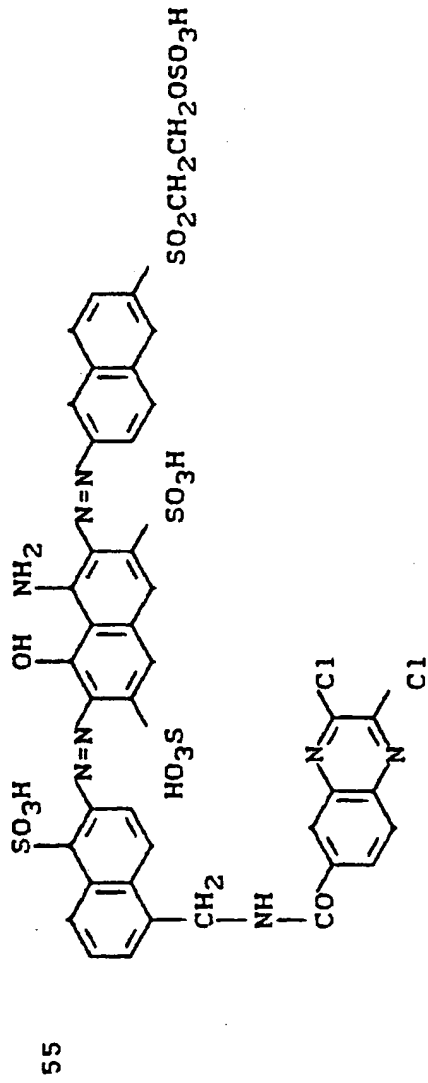


Farbton

marineblau

Beispiel

Nr.



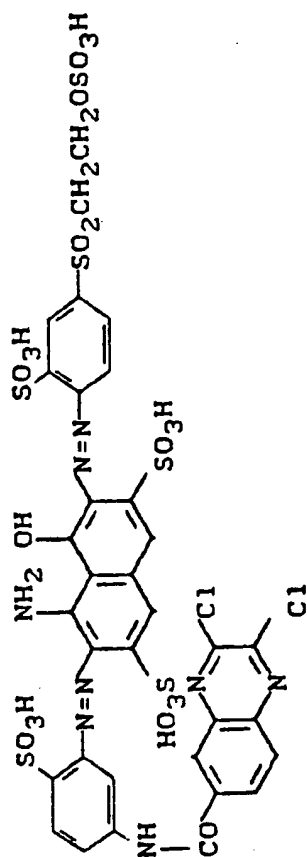
Farbton

marineblau

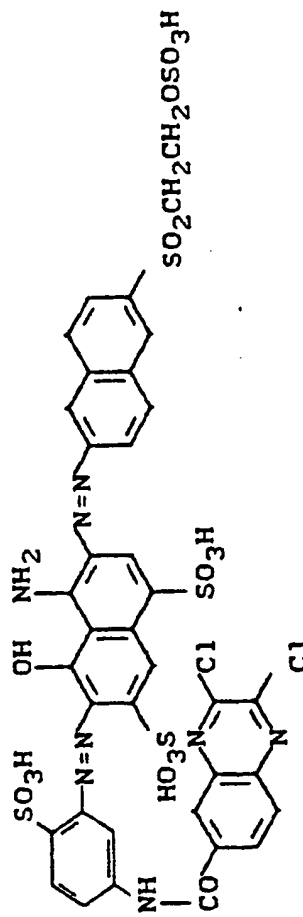
Beispiel

Nr.

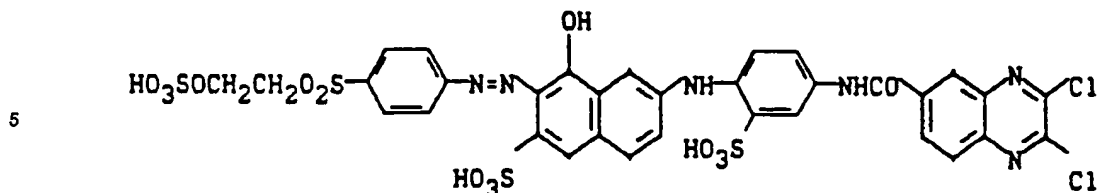
57



58

Beispiel 59

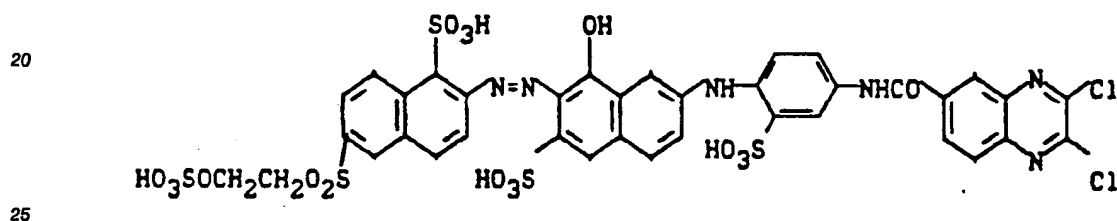
In die analog Beispiel 5 hergestellte Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird das bei
 55 pH 4 und 40° C hergestellte Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxy-3-sulfo-7-(2'-sulfo-4'-aminophenylamino)-
 naphthalin und 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid gegeben. Durch Einstellen eines pH-Wertes von
 6 bis 7 mit Sodalösung wird der Farbstoff der Formel



10 hergestellt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein dunkelbraunes, leicht in Wasser lösliches Pulver, das Baumwolle braun färbt.

Beispiel 60

15 Ersetzt man im Beispiel 59 die dort angegebene Diazotierung durch die in Beispiel 1 beschriebene Diazotierung, erhält man nach der gleichen Verfahrensweise den Farbstoff der Formel

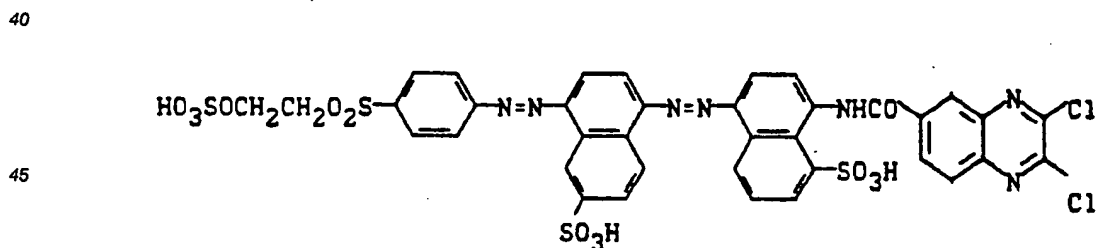


der Baumwolle ebenfalls in braunen Tönen färbt.

Beispiel 61

30 Zu der analog Beispiel 5 hergestellten Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird die äquivalente Menge an 5-Amino-2-naphthalinsulfonsäure gegeben und der pH-Wert durch Zugabe von Natriumacetatlösung auf 4,5 gestellt. Nach 2 Stunden Rühren bei 10 bis 15 °C ist keine Diazotierung mehr nachweisbar. Es wird auf 0 bis 5 °C abgekühlt und salzsauer mit Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 1

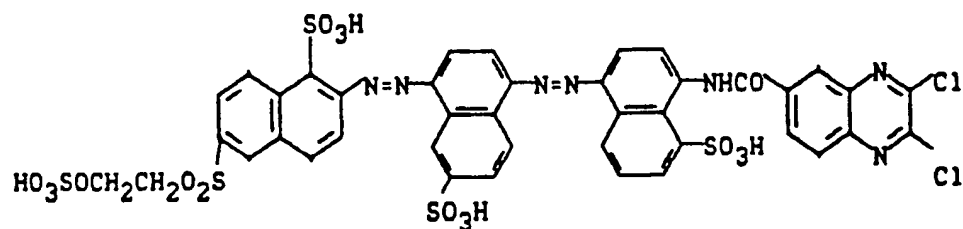
35 Stunde wird überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört. In die Diazotierung wird 2-Amino-1-naphthalinsulfonsäure eingetragen, der pH-Wert auf 4 bis 5 mit Sodalösung angehoben und 2 Stunden nachgerührt. Nach beendeter Kupplung wird mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei pH 4 und 35 °C acyliert. Der Farbstoff wird ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein



50 enthält und Baumwolle in braunen Tönen färbt.

Beispiel 62

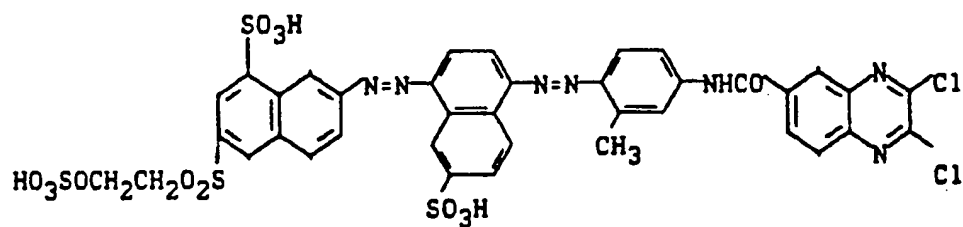
55 Nach der Arbeitsweise des Beispiels 61 erhält man unter Verwendung der Diazotierung von 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure den Farbstoff der Formel



der Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsmethoden in braunen Tönen färbt.

Beispiel 63

- 15 Nach der Arbeitsweise des Beispiels 61 erhält man unter Verwendung der Diazotierung von 7-Amino-3-sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure und m-Toluidin als 2. Kupplungskomponente den Farbstoff der Formel



der Baumwolle in braunen Tönen färbt.

- 30 Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

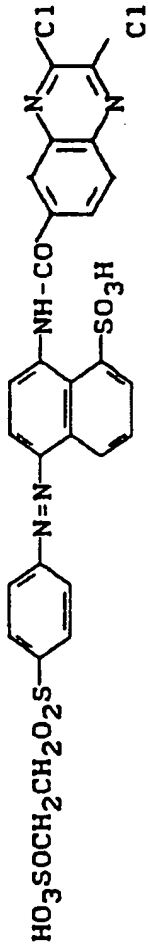
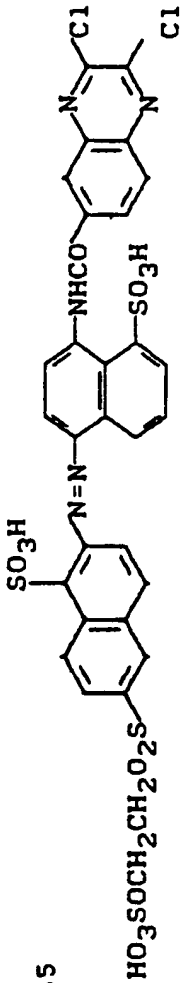
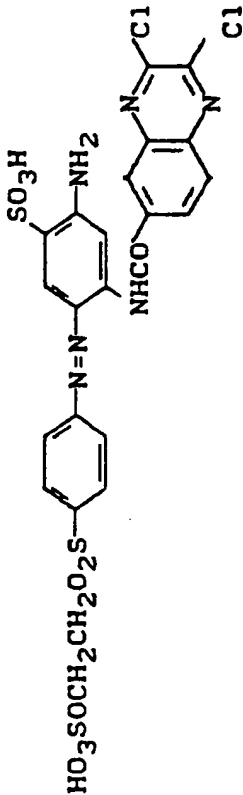
35

40

45

50

55

5		Farbton	
10			Gelb
15		Beispiel	
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			
64	$\text{HO}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$		
65	$\text{HO}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$		
66	$\text{HO}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$		

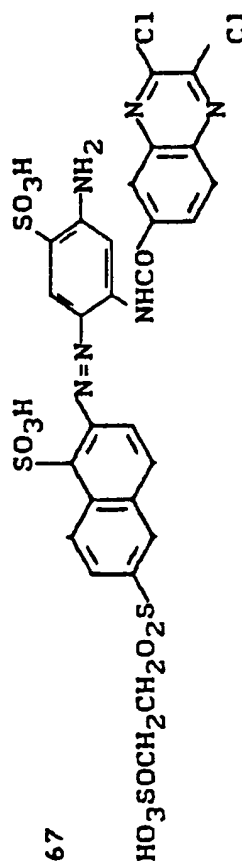
Farblon

Gelb

Beispiel

Nr.

67

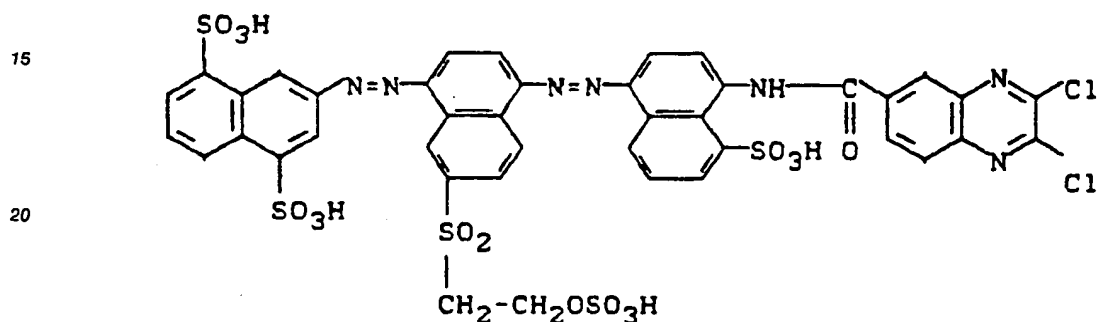
Beispiel 68

30,3 Teile 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure werden in 400 Volumenteilen Eiswasser suspendiert. Es werden 25 Gewichtsteile conc. Salzsäure zugefügt und mit 20 Volumenteilen 5n-Natriumnitrit diazotiert. Es wird noch 1 Stunde bei 0 bis 5° C nachgerührt und dann überschüssige salpetrige Säure mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Dann werden 33,1 Teile 1-Naphthylamin-6-β-sulfatoethylsulfon zugegeben und durch Natriumacetat wird der pH-Wert langsam auf 4,5 erhöht. Bei diesem pH-Wert wird noch 2 Stunden bei 10 bis 15° C nachgerührt, bis keine freie Diazoniumverbindung mehr nachweisbar ist. Dann wird wieder

auf 0 bis 5 °C abgekühlt, 35 Teile einer conc. Salzsäure und anschließend 22 Volumenteile einer 5n-Natriumnitritlösung zugefügt. Es wird 1 Stunde bei 0 bis 5 °C nachgerührt und dann wenig Amidosulfonsäure zugegeben.

In die Lösung werden dann 22,5 Teile 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure eingetragen und mit etwa 15 Teilen Soda ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und gehalten, wobei 2 Stunden nachgerührt wird. Die Farbstofflösung wird dann auf pH 5,5 bis 6,0 gestellt und auf 40 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur und bei diesem pH-Wert gibt man 25 Teile 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäure hinzu und läßt dann 1 Stunde nachrühren, wobei der pH-Wert von 5,5 bis 6,0 gehalten wird. Der Farbstoff wird mit Kalium- und Natriumchlorid aus der Lösung isoliert.

Nach dem Trocknen bei 40 bis 50 °C und Mahlen erhält man ein schwarzes Farbstoffpulver, das das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



enthält. Diese Verbindung besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und färbt Baumwolle und Wolle nach den üblichen Färbe- und Druckmethoden für Reaktivfarbstoffe in braunen Tönen mit sehr guten Naßeichteigenschaften.

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

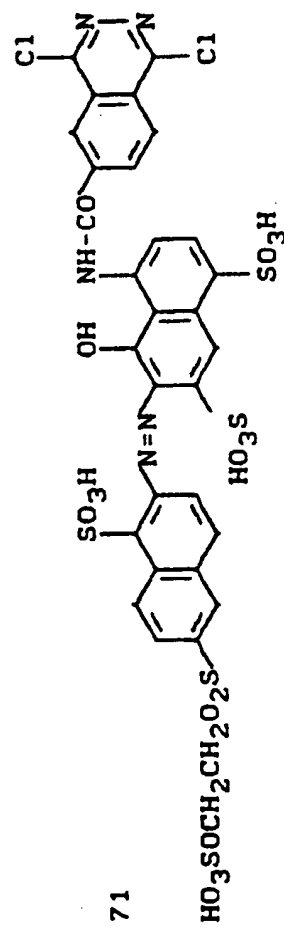
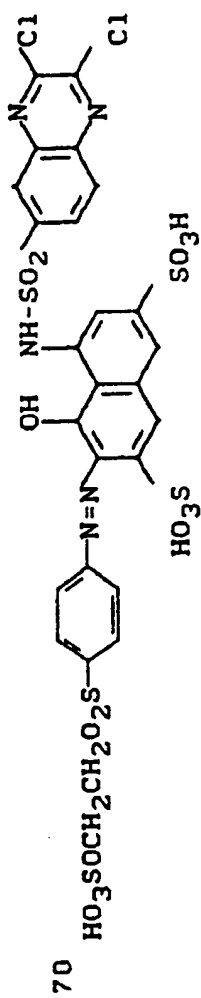
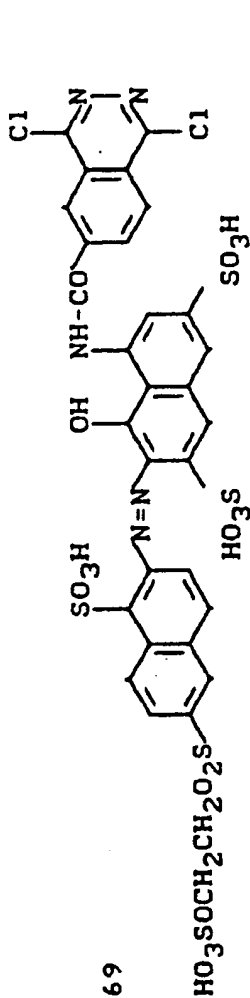
Farblon

blaustrichig
rot

rot

rot

Beispiel



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

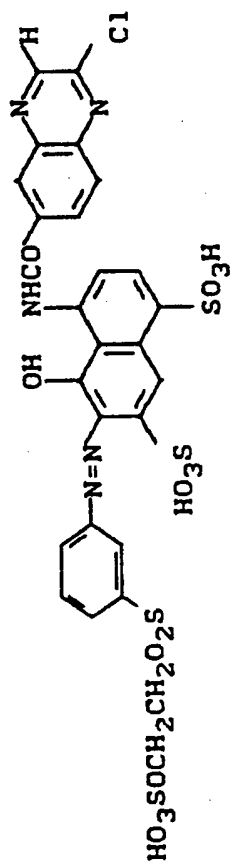
Farbton
gelbstichig
rot

grünstichig
gelb

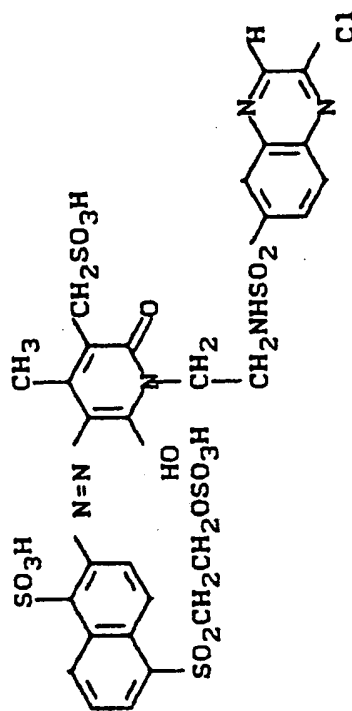
Beispiel

Nr.

72



73

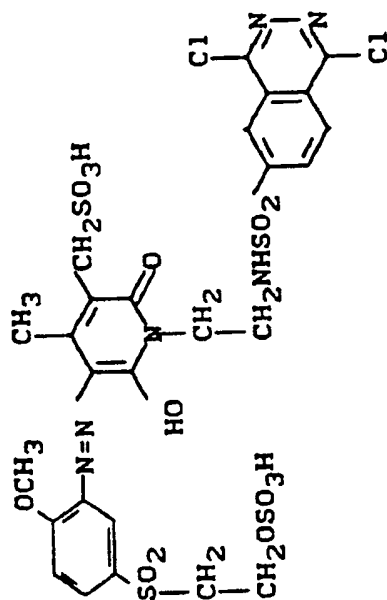


Farbton

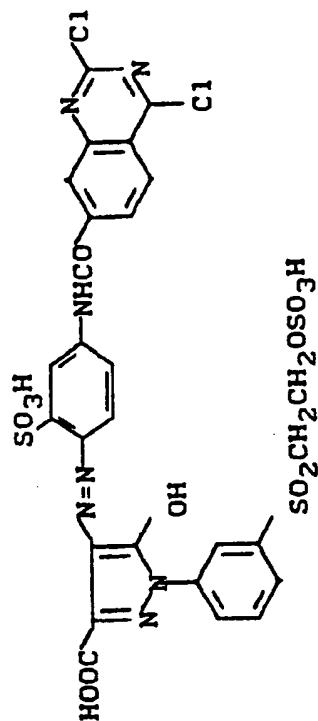
grünlich
gelb

goldgelb

Beispiel

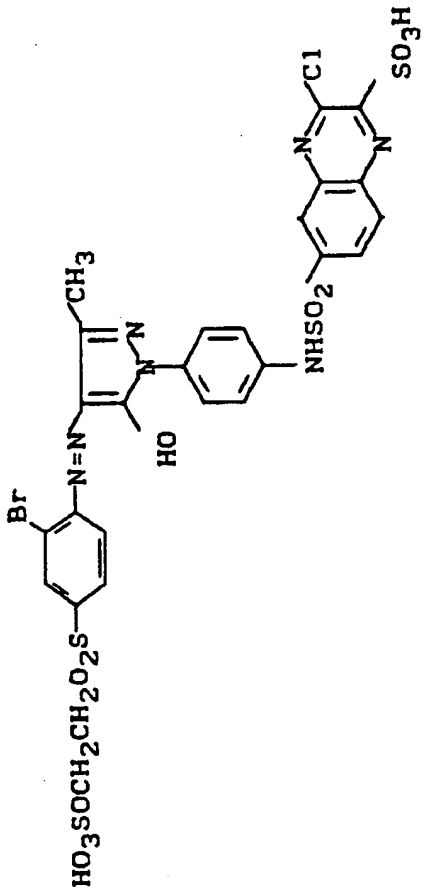
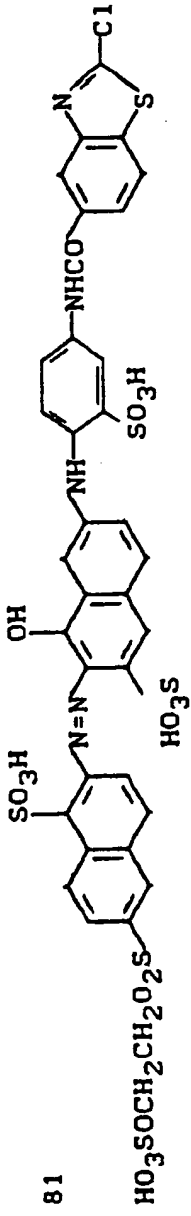


75



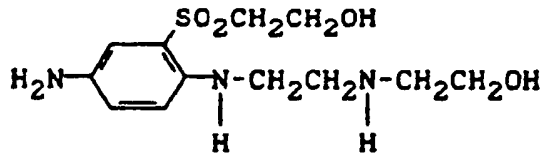
76

Nr.	Beispiel	Farbton	grünstichig gelb
77		Farbton	grünstichig gelb
78		Scharlach	
79		Orange	

Nr.	Beispiel	Farbton
80		gelb
81		braun

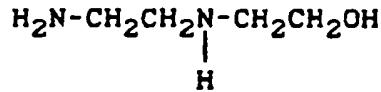
Beispiel 82

0,2 Mol der Verbindung



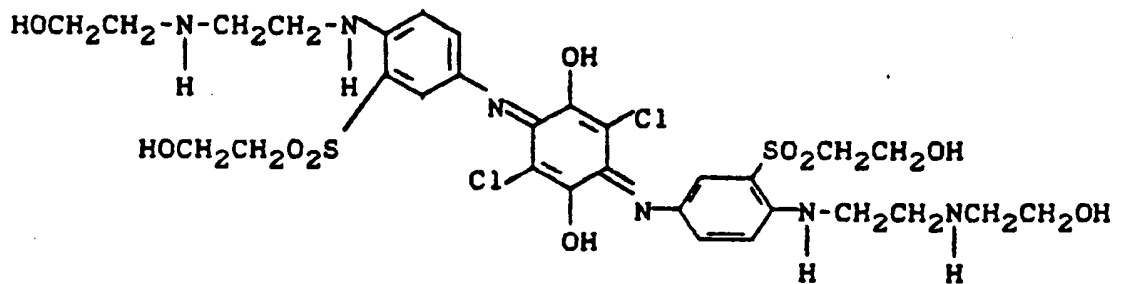
5

dargestellt durch Umsetzung von 1-Chlor-2-(β -hydroxyethylsulfonyl)-4-nitrobenzol mit dem Eisessigaddukt
 10 des Diamins der Formel



15

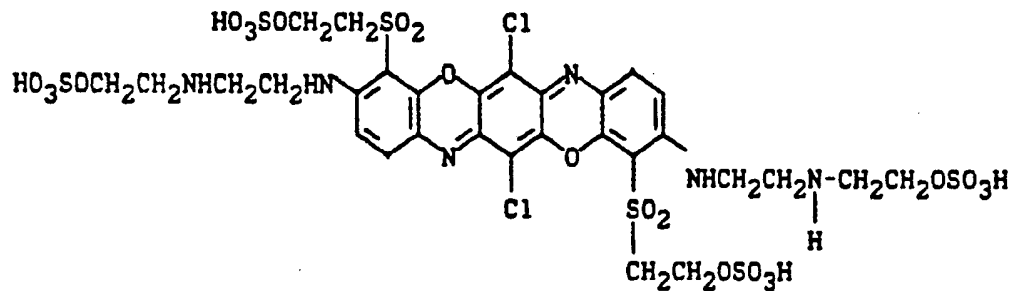
in Isopropanol und anschließender katalytischer Hydrierung mit Raney-Nickel und Wasserstoff,
 werden bei 80 °C mit 0,1 Mol Chloranil in Isopropanol und Gegenwart von Natriumacetat kondensiert. Das
 20 dunkelbraune, ausgefallene Produkt der Formel



25

30

wird abgesaugt, getrocknet und in 250 ml 20 %iges Oleum eingetragen. Zu diesem Ansatz fügt man
 Kaliumperoxodisulfat hinzu und erwärmt stufenweise bis auf 40 bis 50 °C. Anschließend wird auf Eis
 35 ausgetragen, die blaue Farbbase der Struktur



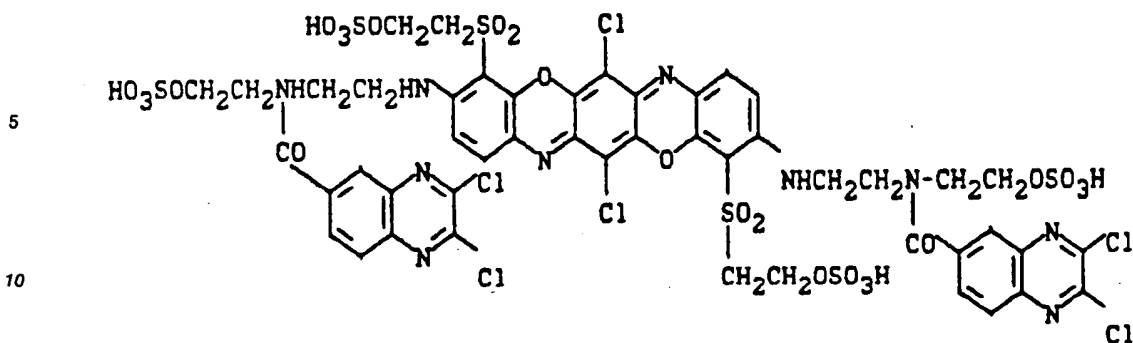
40

45

isoliert, in Wasser angeschlagen und mit 0,2 Mol 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei 40 °C und
 50 pH 6,5 bis 7,5 kondensiert.

Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein
 dunkles Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel

55



15 enthält und Baumwolle und Wolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbe- und Druckmethoden in blauen Tönen färbt.

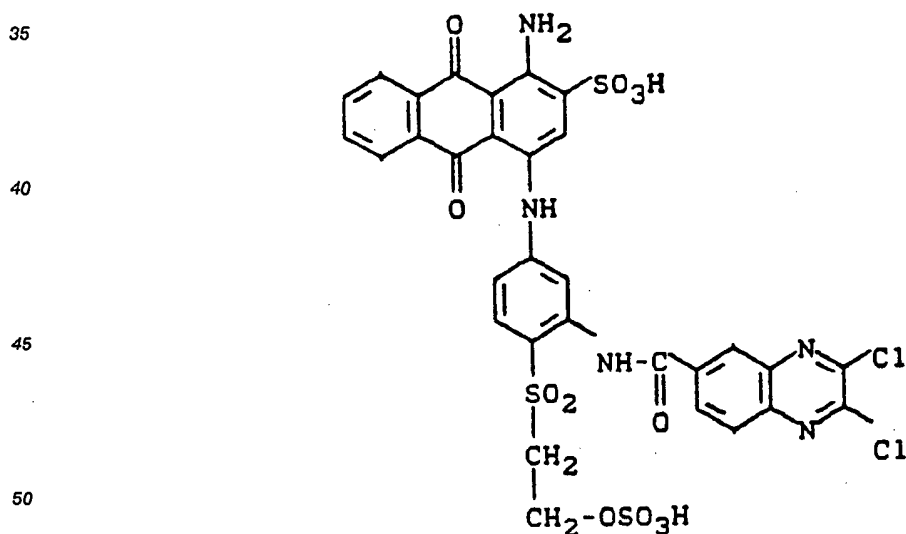
Beispiel 83

20 52 g des Farbstoffes 1-Amino-4-(3'-amino-4'- β -hydroxyethylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure (hergestellt durch Kondensation von 1,3-Diaminobenzol-4- β -hydroxyethylsulfon und 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure) werden als trockene, gemahlene Ware unter Rühren in 200 g Monohydrat eingetragen. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und gießt die Lösung dann unter Rühren auf eine Mischung von 500 g Eis und 150 g Kaliumchlorid.

25 Der ausgeschiedene Farbstoff wird dann abgesaugt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und in 300 Teilen Wasser unter Zugabe von Natriumbicarbonat neutral gelöst.

In die Lösung streut man 28 g 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid ein, erwärmt auf 40 bis 50° C und hält den pH durch Eintropfen von Sodalösung zwischen 5 und 6. Nach beendeter Kondensation wird geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen abgeschieden. Nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsverfahren erhält man auf Baumwolle ein klares Blau mit guten Allgemeinechtheiten.

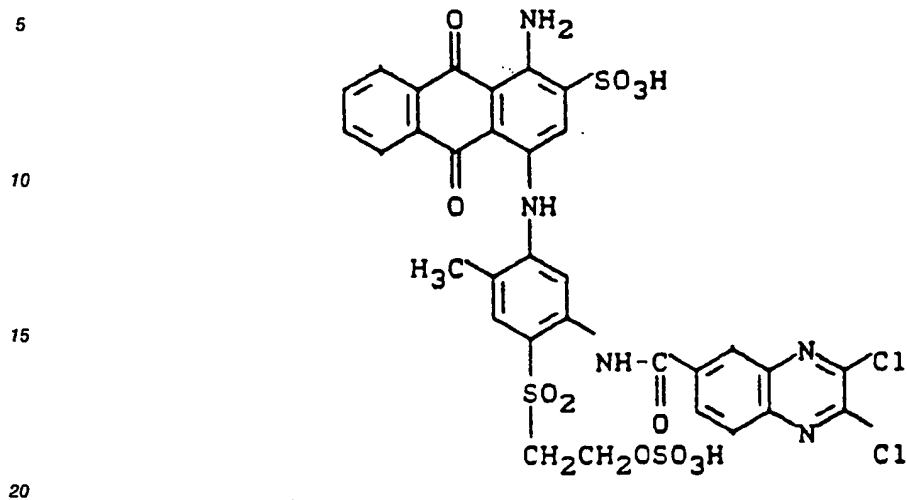
Der Farbstoff entspricht der Formel



55 Beispiel 84

54 g des Farbstoffes 1-Amino-4-(2'-methyl-5'-amino-4'- β -hydroxyethylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure (hergestellt durch Kondensation von 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure

und 2,4-Diaminotoluol-5- β -hydroxyethylsulfon) werden analog Beispiel 83 umgesetzt.
Es wird der Farbstoff der Formel

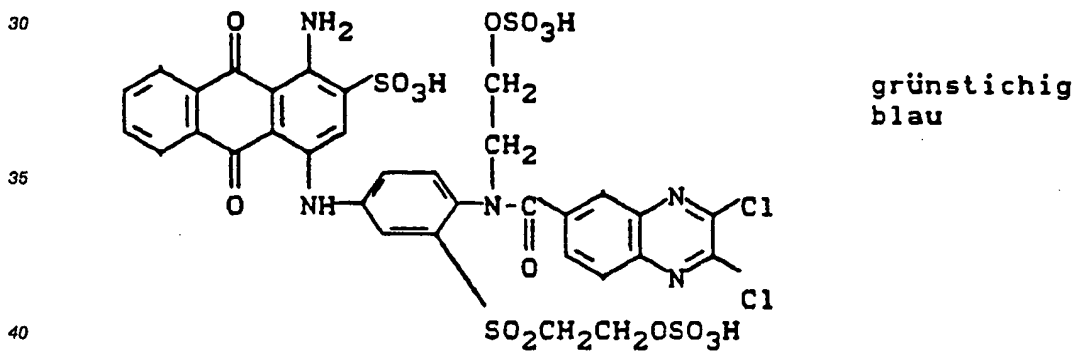


erhalten, der auf Wolle und Baumwolle ein echtes, klares Blau färbt.

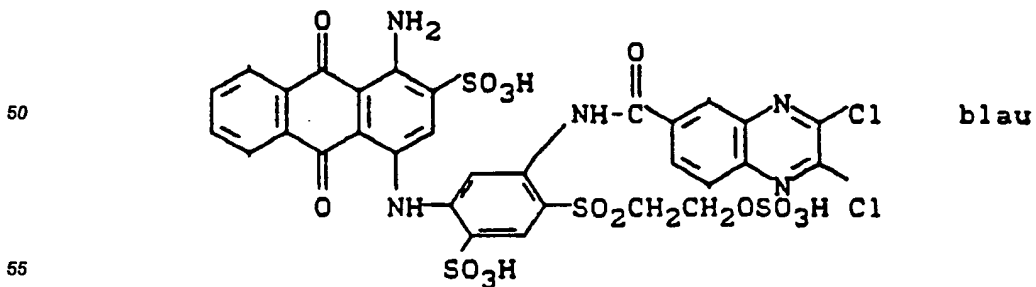
Nach der Arbeitsweise von Beispiel 83 lassen sich folgende Farbstoffe herstellen.

25 Beispiel 85

Farbton auf Baumwolle



45 Beispiel 86



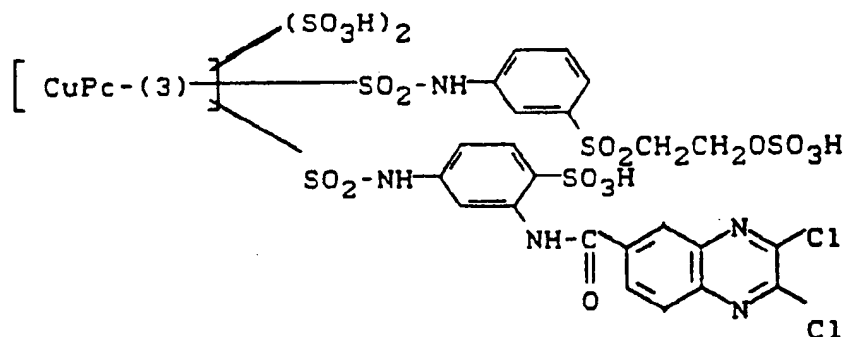
Beispiel 87

127 g des Farbstoffes (3-Amino-4-sulfo-phenyl-aminosulfonyl)-(3- β -sulfatoethylsulfonyl-phenylamino-sulfonyl)-kupferphthalocyanin-disulfonsäure (hergestellt durch Mischkondensation von Kupferphthalocyanin-(3)-tetrasulfochlorid mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure und 3- β -Sulfatoethylsulfonyl-anilin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Pyridin bei pH 6 bis 7,5) werden in Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat neutral gelöst.

In diese Lösung streut man 28 g 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid ein, erwärmt auf 40 bis 45° C und hält den pH durch Zutropfen von Sodalösung zwischen 6 und 6,5.

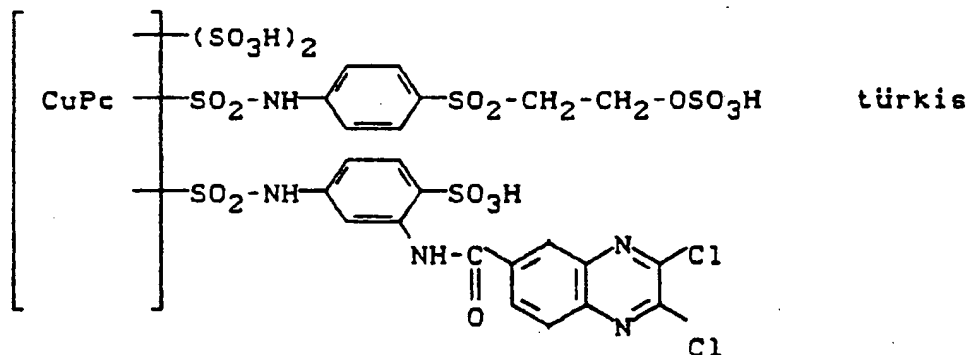
Nachdem die Kondensation beendet ist, wird geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich leicht in Wasser mit türkisblauer Farbe löst.

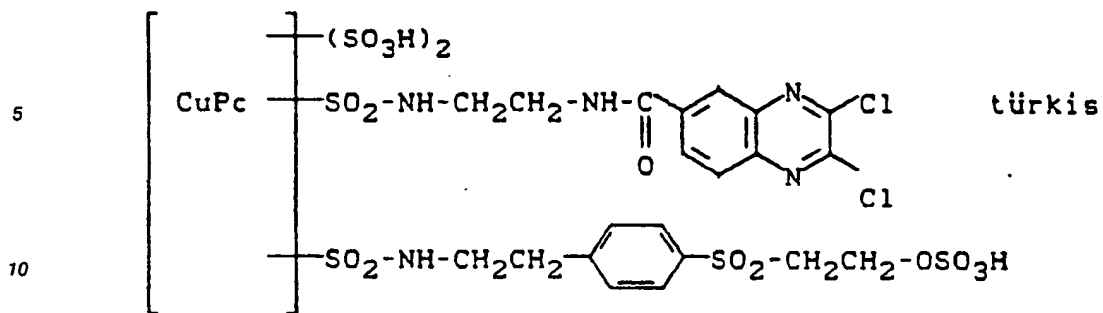
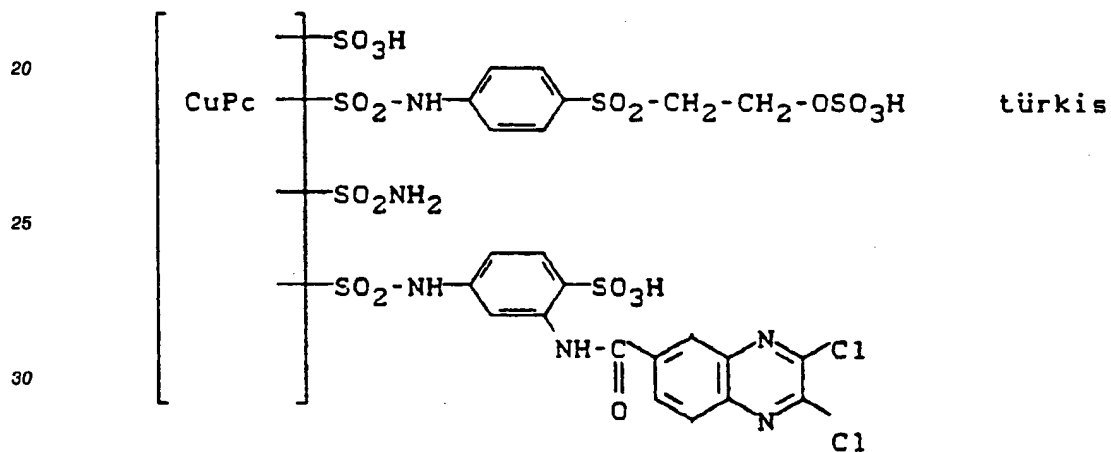
Der Farbstoff entspricht der Formel



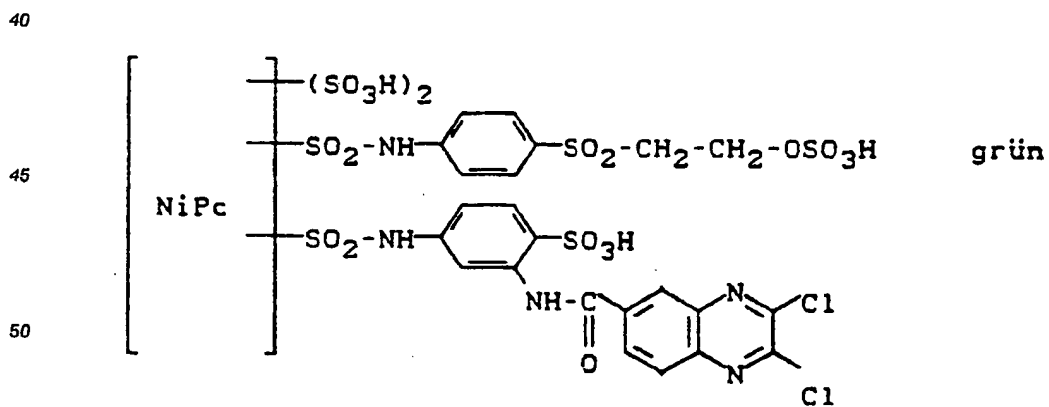
Es färbt Baumwolle in türkisblauer Nuance.

Analog zu der Arbeitsweise in Beispiel 87 lassen sich die nachfolgend aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

Beispiel 88**Farbton auf Baumwolle**Beispiel 89

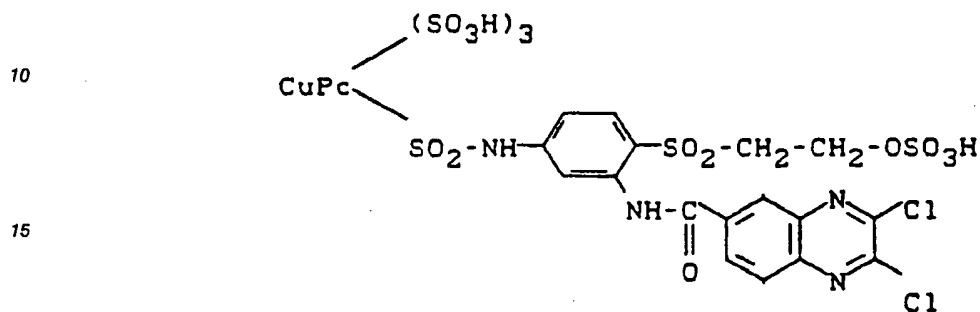
15 Beispiel 9035 Beispiel 91

Farbton auf Baumwolle

55 Beispiel 92135 g des Farbstoffes (3-Amino-4- β -sulfatoethylsulfonyl-phenylaminosulfonyl)-kupferphthalocyanin-trisul-

fonsäure werden neutral gelöst. Die Lösung wird auf 50° C erwärmt.

Man streut dann 28 g 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid ein und hält den pH durch Zugabe von Natriumbicarbonat bei 5,5 bei 6,0. Nach beendeter Kondensation wird die Farbstofflösung geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz ausgesalzen. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich mit türkisblauer Farbe in Wasser löst. Der Farbstoff entspricht der Formel



20 und färbt Baumwolle in echten, türkisblauen Farbtönen.

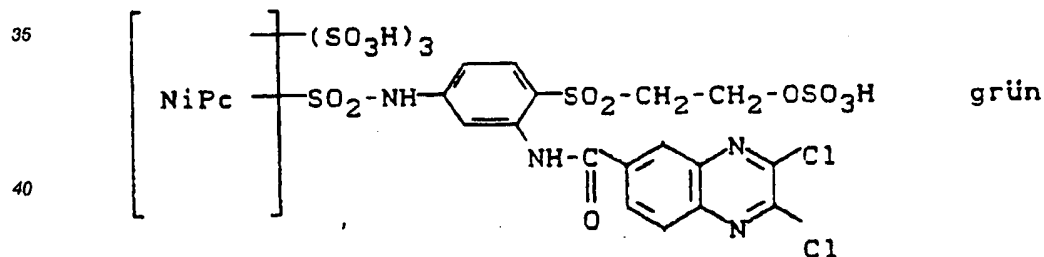
Die als Ausgangsprodukt verwendete Verbindung wird wie folgt hergestellt: Kupferphthalocyanin-trisulfochloridmonosulfonsäure wird mit 1,3-Diaminobenzol-4-β-hydroxyethylsulfon in wäßriger Lösung bei pH 6 bis 7 kondensiert. Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von Schwefelsäure abgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen wird die Substanz nach den üblichen Methoden in Schwefelsäure (Monohydrat) verestert. Die Mischung wird dann unter Rühren auf Eis gegeben, die ausgeschiedene Verbindung wird auf der Nutsche isoliert und unter Zusatz von Natriumbicarbonat neutral in Wasser gelöst.

Analog der geschilderten Arbeitsweise erhält man folgende Farbstoffe

Beispiel 93

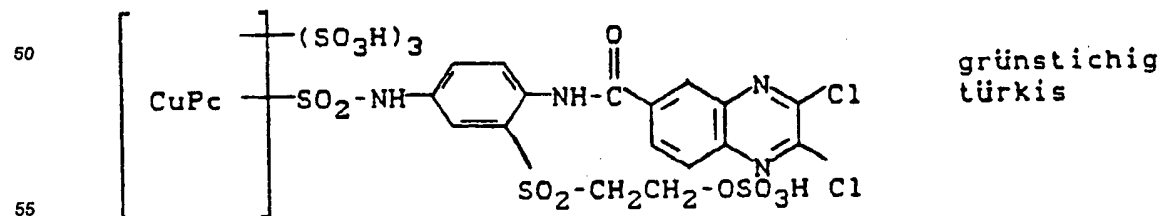
30

Farbton auf Baumwolle

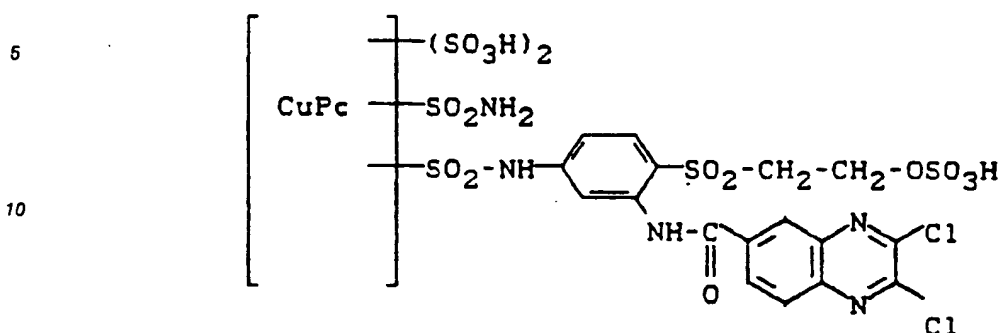


45

Beispiel 94



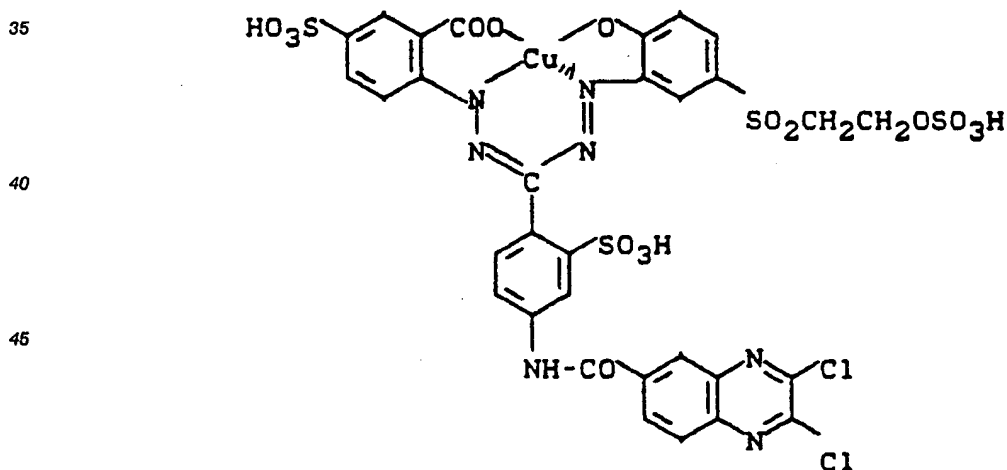
Beispiel 95



Beispiel 96

20 23,3 g 2-Carboxyphenylhydrazin-4-sulfonsäure und 21,3 g 4-Acetaminobenzaldehyd-2-sulfonsäure werden in wäßriger Lösung kondensiert und das erhaltene Hydrazone in Gegenwart von Soda und 25 g Kupfersulfat mit der Diazoniumverbindung von 22,7 g 2-Aminophenol-4-(β -hydroxyethyl)-sulfon gekuppelt. Nach beendeter Reaktion wird unter Zusatz von 15 g Soda so lange bei 100°C verseift, bis dünn-
 25 schichtchromatographisch eine vollständige Verseifung der Acetylgruppe nachgewiesen werden kann. Der Farbstoff wird dann durch Zugabe von Natriumchlorid ausgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen wird das Farbstoffpulver unter Rühren in Pyridin eingetragen.

Man erwärmt auf 80°C und gibt die gleiche Menge an Amidosulfonsäure wie an Farbstoffpulver hinzu. Die Temperatur steigt hierbei bis auf 105°C an. Bei 100 bis 105°C wird noch 1/2 Stunde nachgerührt. Dann wird Pyridin durch Abdestillieren und Trocknen im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst
 30 und mit 26,2 g 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid bei 40°C und pH 6 bis 6,5 kondensiert. Nach beendeter Reaktion wird der Farbstoff mit Natriumchlorid abgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man ein Farbstoffpulver, das das Natriumsalz der Verbindung der Formel



enthält und Baumwolle mit blauer Nuance färbt.

Weitere erfindungsgemäße blaue Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man wie in Beispiel 96 beschrieben, die folgenden Phenylhydrazine und aromatischen Aldehyde zu Hydrazonen umsetzt, mit den ebenfalls
 55 nachfolgend angegebenen Diazokomponenten in Gegenwart von CuSO_4 kuppelt und die entstandenen Farbstoffe analog Beispiel 96 verseift, sulfatiert und mit 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid acyliert.

Phenylhydrazin

Aldehyd

Diazokomponenten

2-Carboxy-5-(β -hydroxyethylsulfonyl)phenylhydrazin

Benzaldehyd

3-Acetylamino-4-hydroxy-5-aminobenzolsulfonsäure

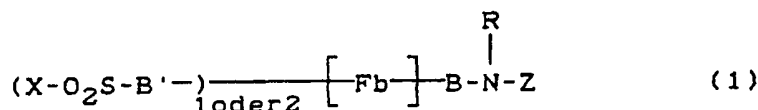
2-Carboxy-4-acetylamino-phenylhydrazin

"

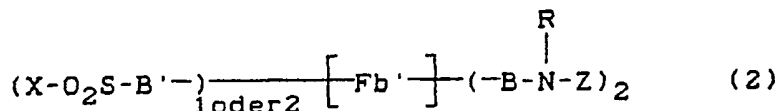
4- β -Hydroxyethylsulfonyl-2-aminophenol-6-sulfonsäure

Ansprüche

1. Metallfreie Farbstoffe der Formel



und deren Metallkomplexe
sowie metallfreie Farbstoffe der Formel



und deren Metallkomplexe
worin

Fb' = Rest eines Farbstoffes der Monoazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben- oder Triphenylmethanreihe,

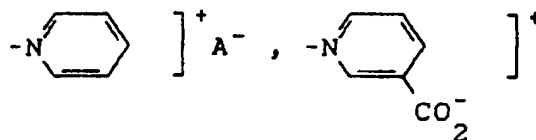
Fb = Rest eines Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben oder Triphenylmethanreihe,

wobei die Reste Fb' und Fb eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten,

B bzw. B' = direkte Bindung oder Brückenglied an ein Ring C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen oder an ein Ring C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes in Fb bzw. Fb'.

X = CH=CH₂ oder CH₂CH₂-Y, worin

Y = alkalisch eliminierbarer Rest, z.B. OSO₃H, SSO₃H, OCOCH₃, OPO₃H₂, OSO₂CH₃, SCN, NHSO₂CH₃, Cl, Br, F, OCOC₆H₅, OSO₂-C₆H₄CH₃, N(CH₃)₃⁺ A⁻ oder



5

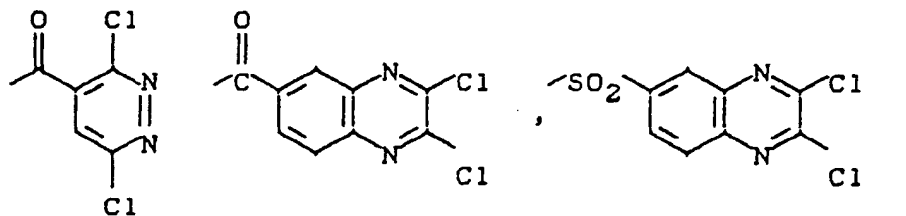
(A = Halogenid oder Sulfat)

R = H oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Sulfato,

10

Z = faserreaktiver Rest der Formel

15



20

25

30

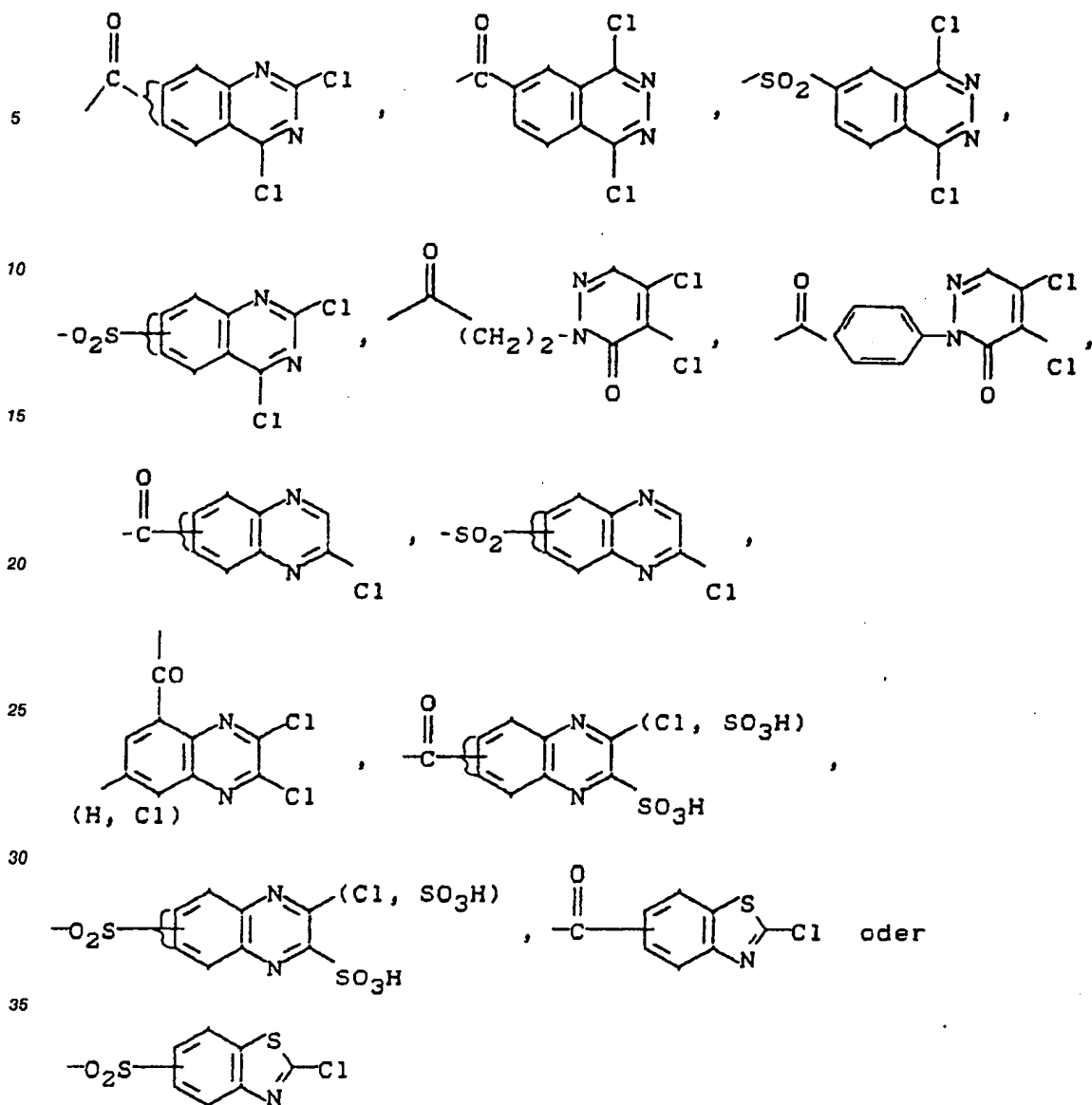
35

40

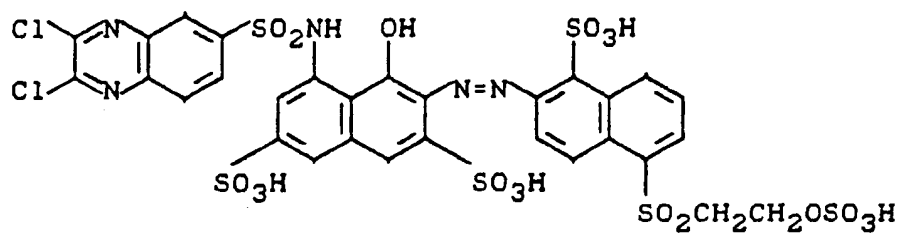
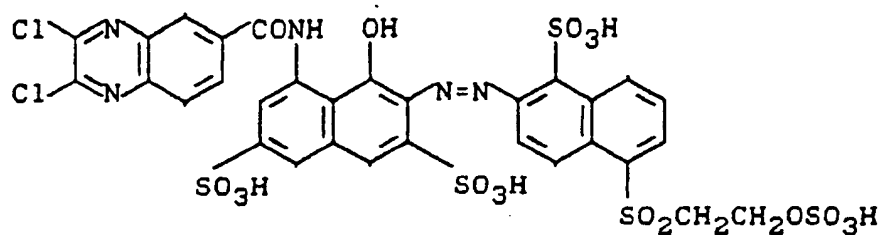
45

50

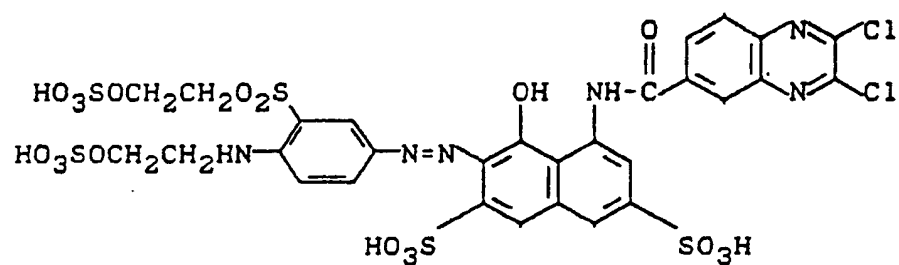
55



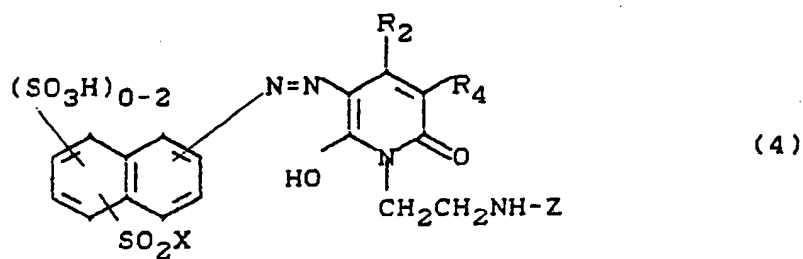
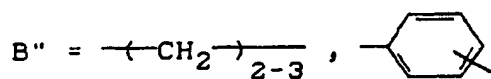
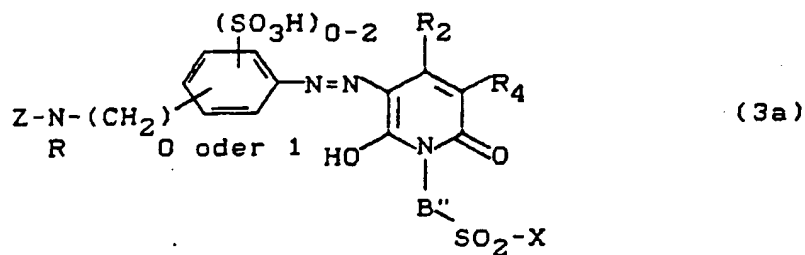
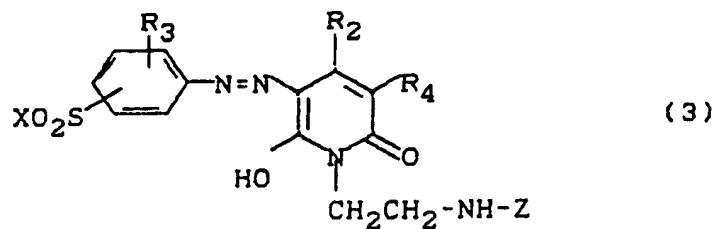
mit Ausnahme der Farbstoffe der Tab. 2, Beispiele 3 und 4 der bekanntgemachten japanischen Anmeldung 45-10 789 folgender Formeln



und von Beispiel 25 der EP-A- 0 197 418 folgender Formel



2. Farbstoffe des Anspruchs 1 mit den Formeln (3) bis (34)



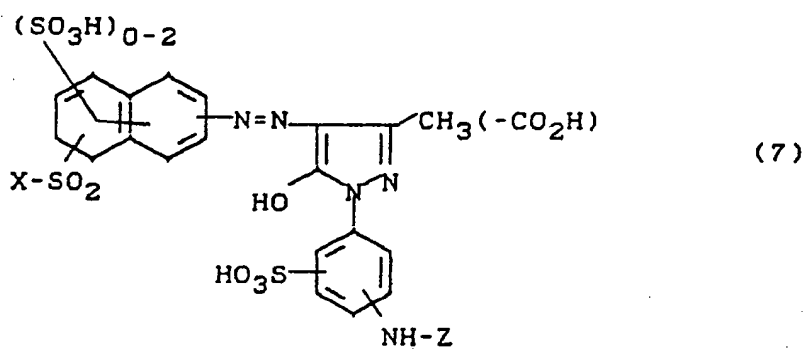
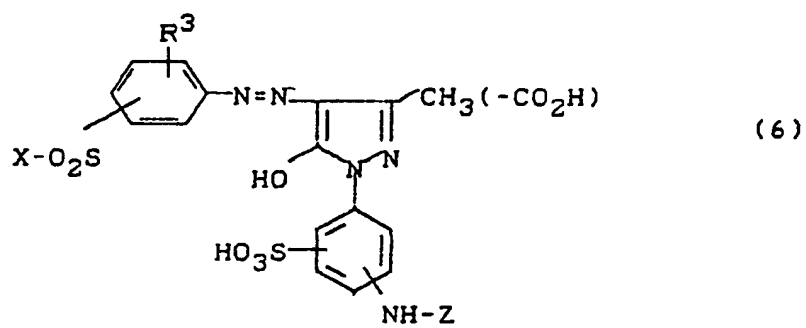
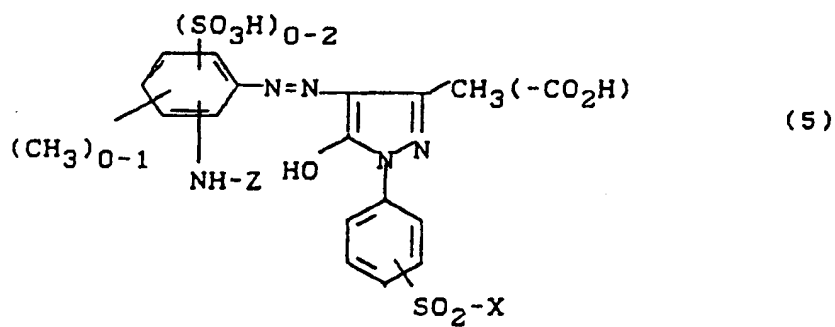
30

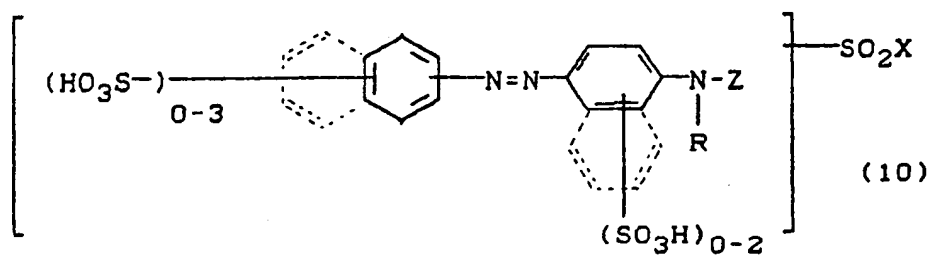
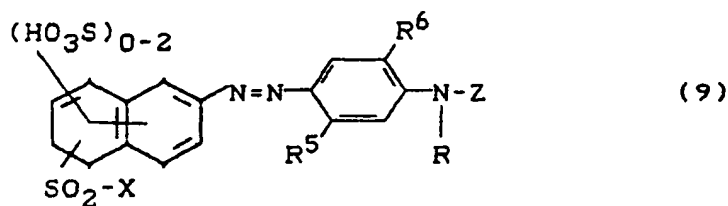
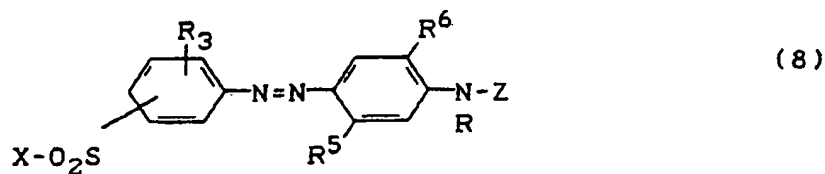
worin

$R_2 =$ H, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ und CH₂SO₃H, COOH,

$R_3 =$ H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl, Br, COOH, SO₃H

$R_4 =$ H, SO₃H, CH₂SO₃H, Cl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carbonamid, insbesondere CONH₂ sowie Carbonsäuremono- und -di-C₁-C₄-alkylamid.





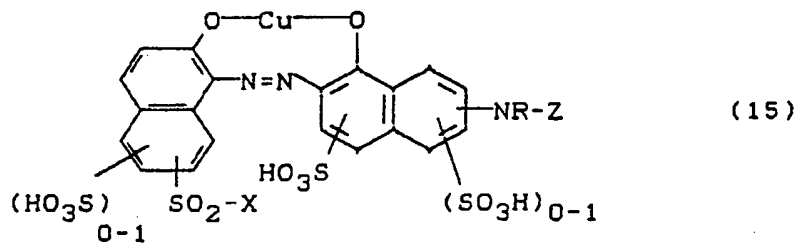
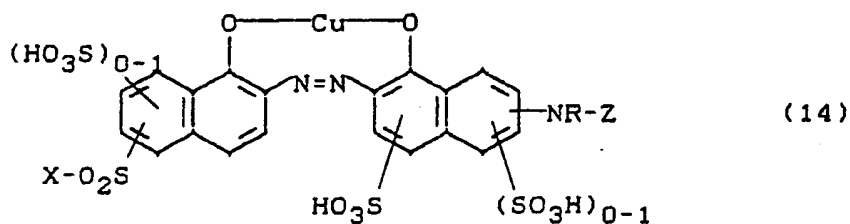
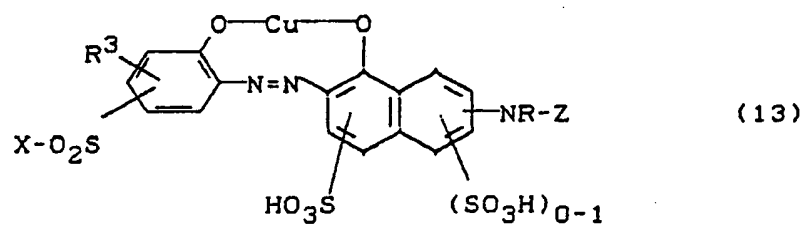
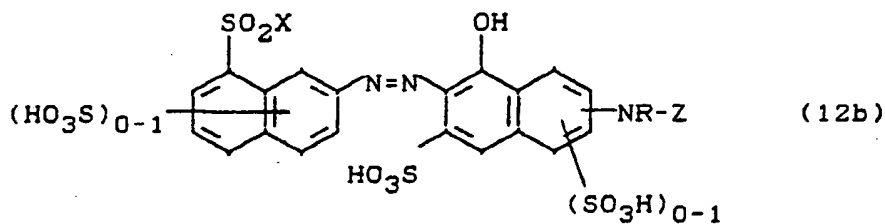
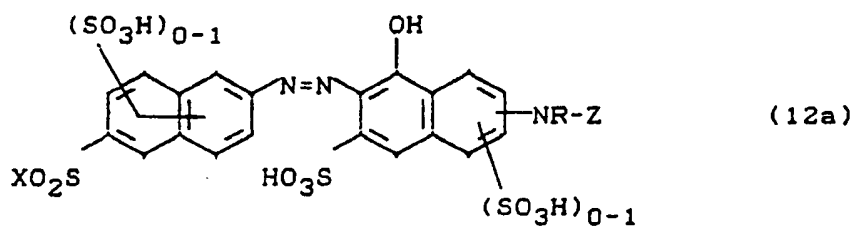
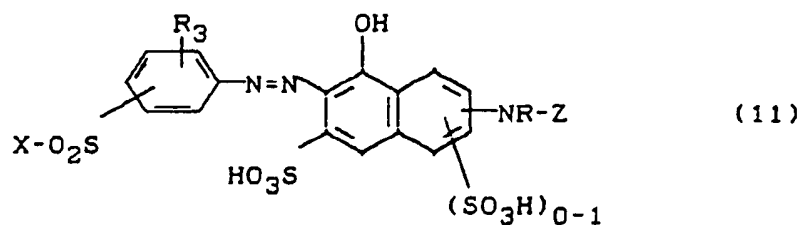
25

worin

30

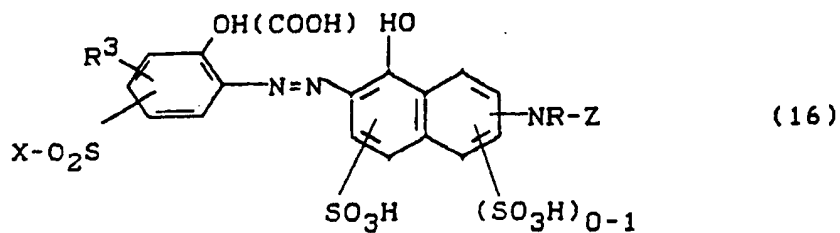
$R^5 =$ H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acylamino, insbesondere C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino Cl, Br, Aminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino,

$R^6 =$ H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, OH, SO₃H

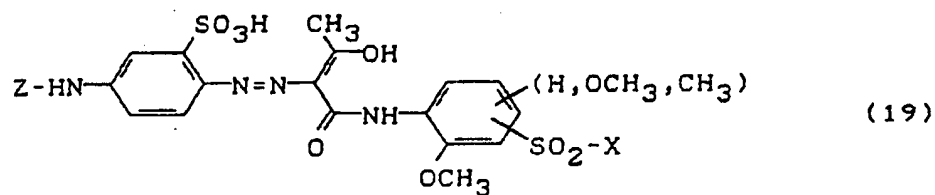
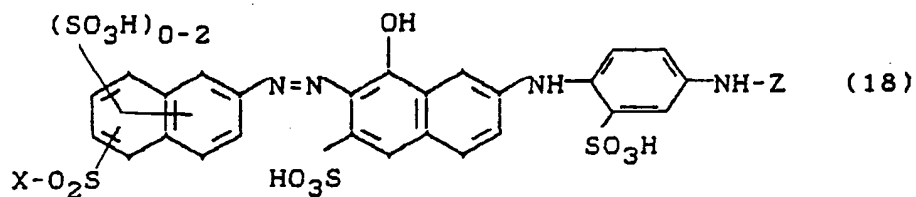
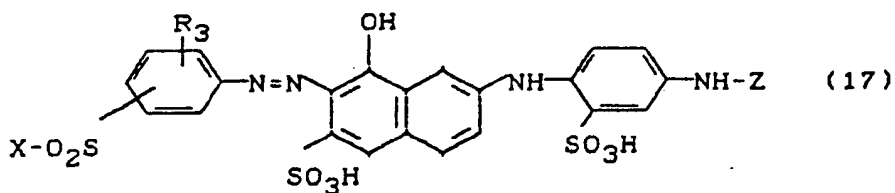


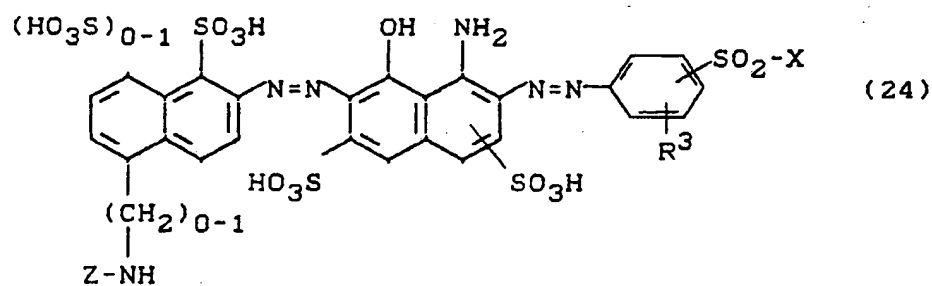
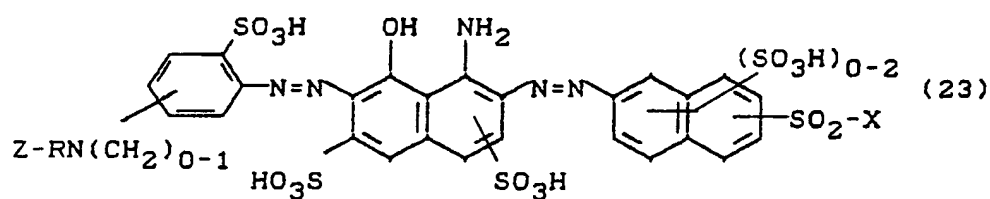
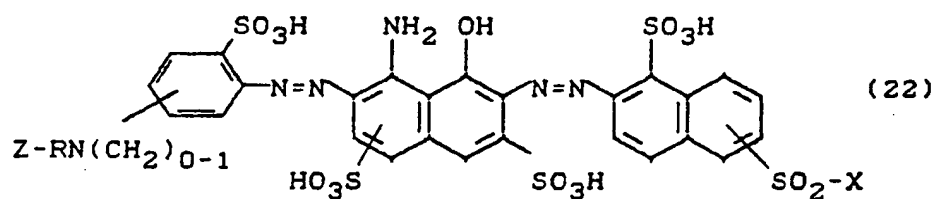
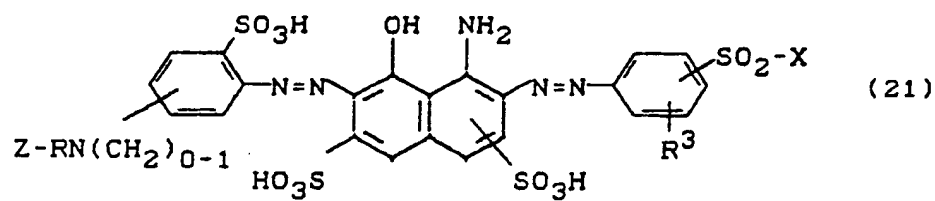
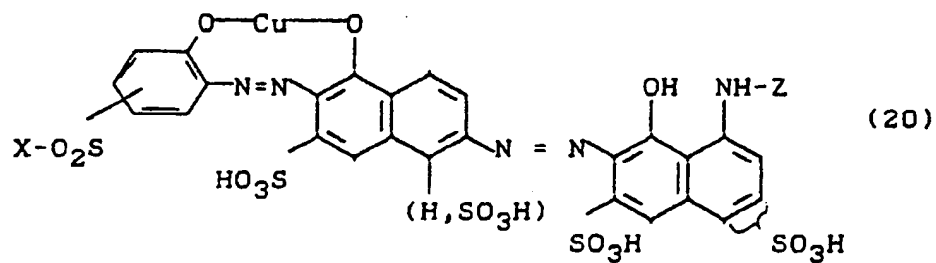
35

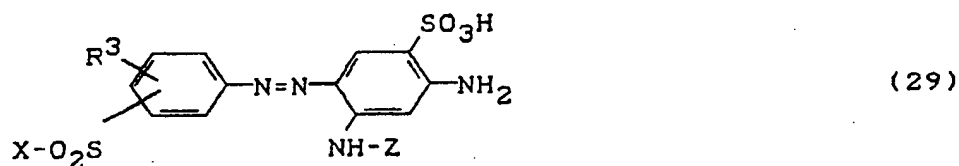
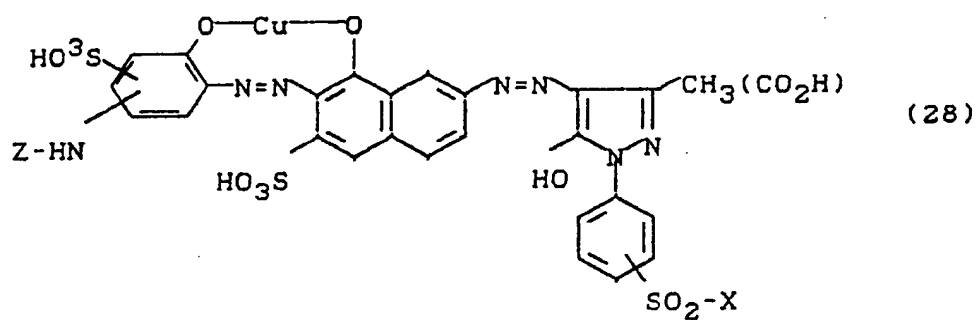
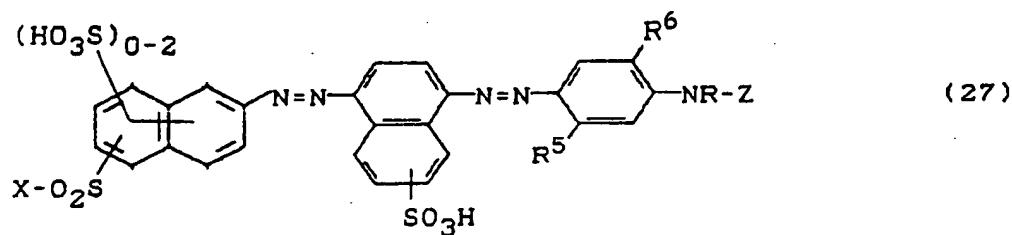
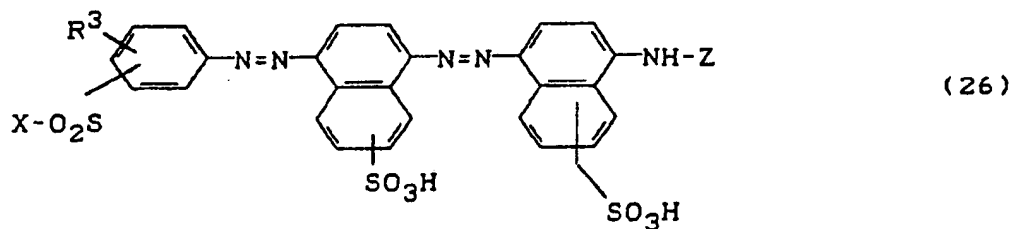
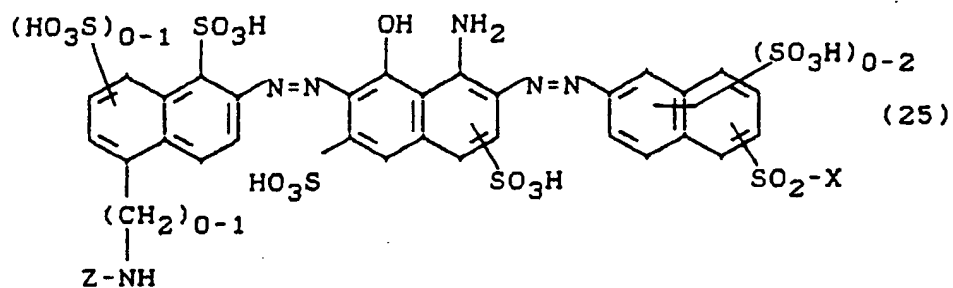
1:2-Metallkomplexe in Farbstoffen

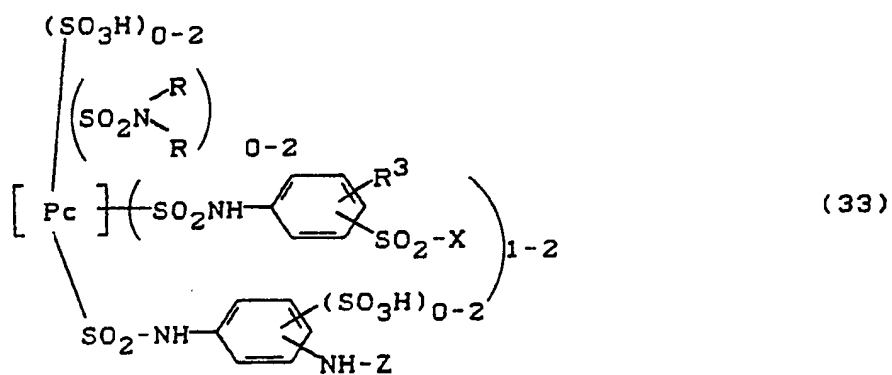
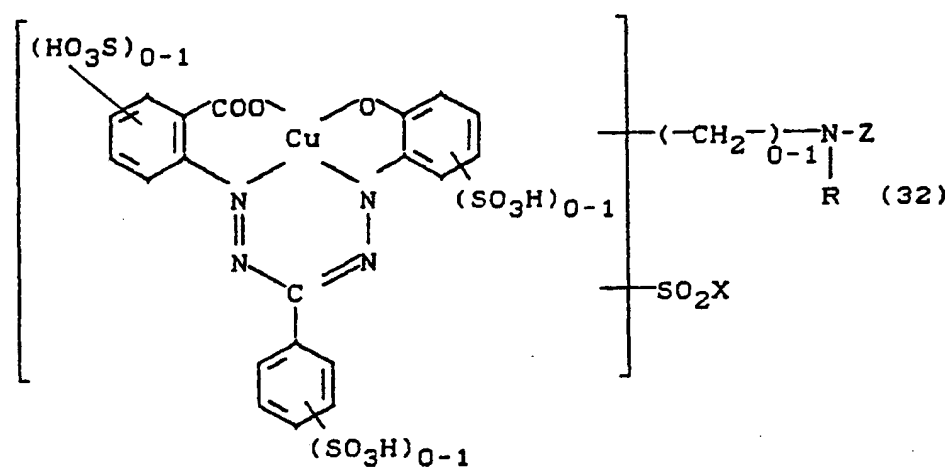
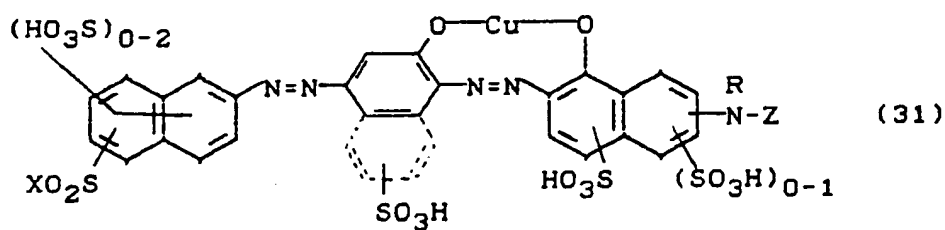
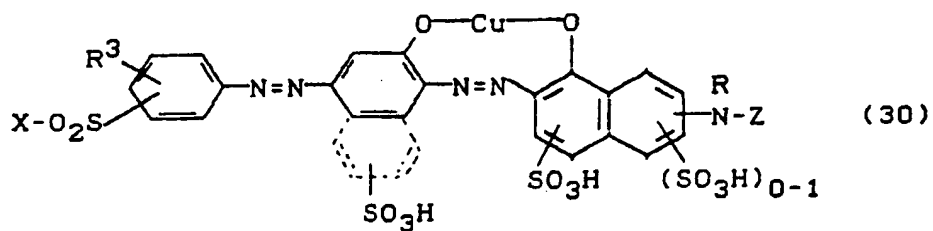


10 insbesondere die Cr- und Co-Komplexe, die zwei Farbstoffe (16) oder einen Farbstoff (16) und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff enthalten.







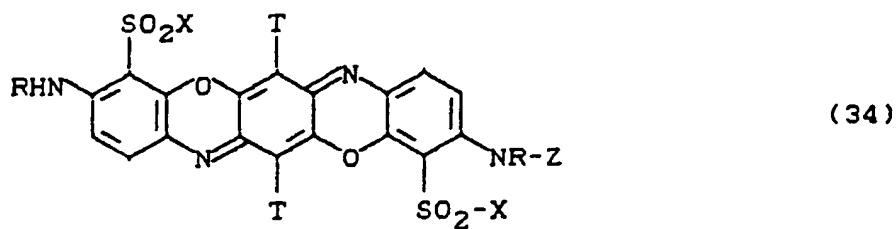


40

45

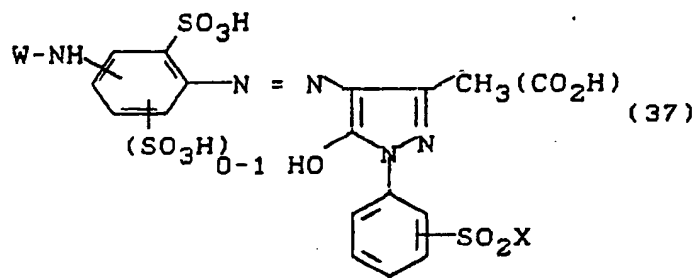
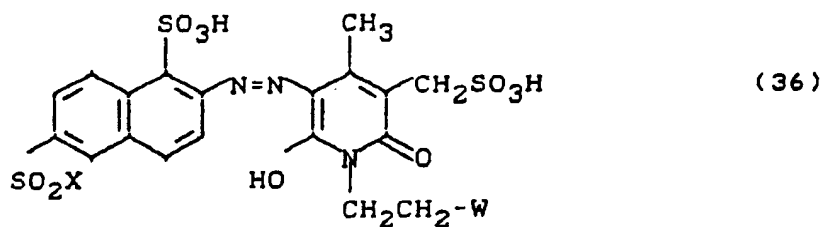
50

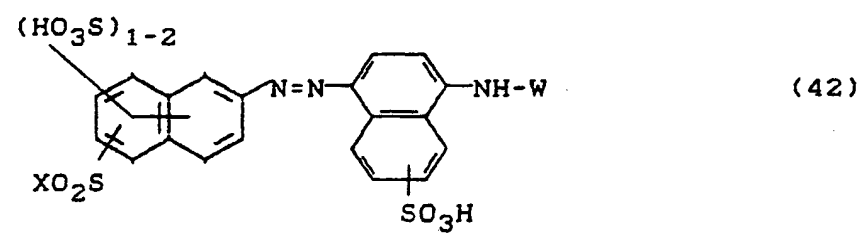
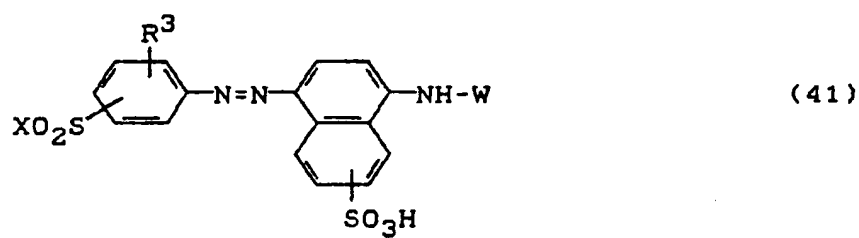
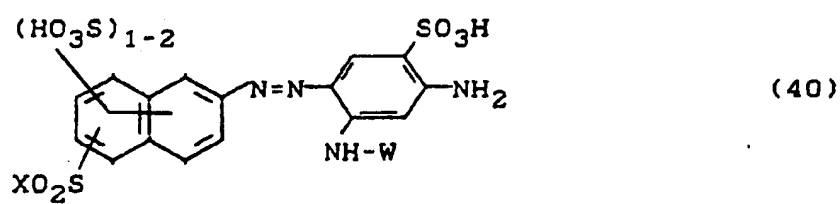
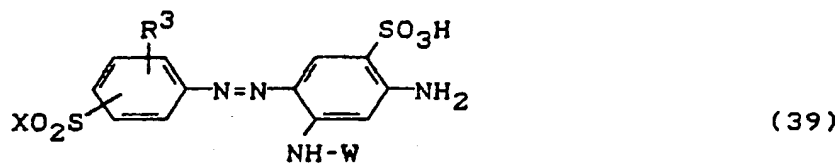
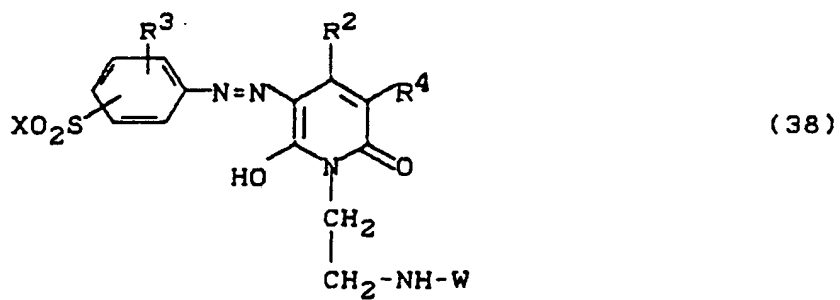
worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt.

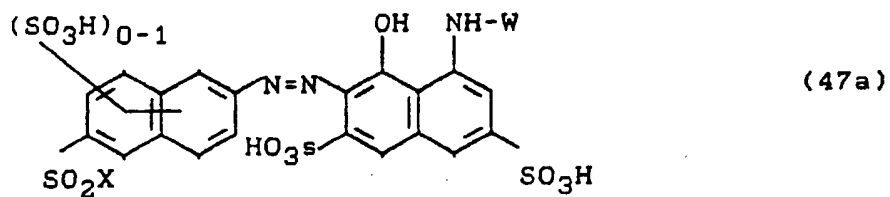
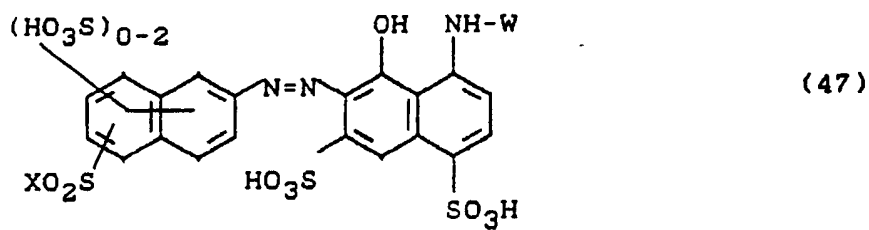
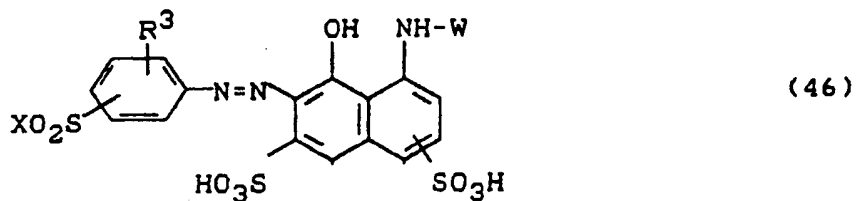
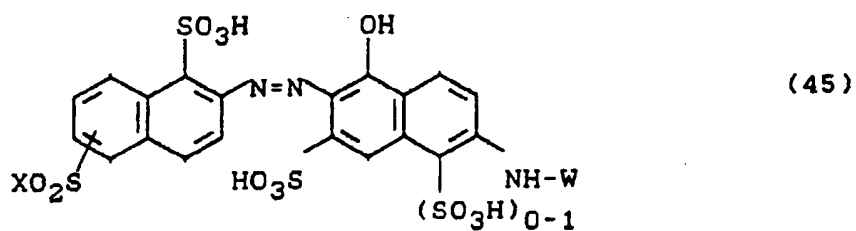
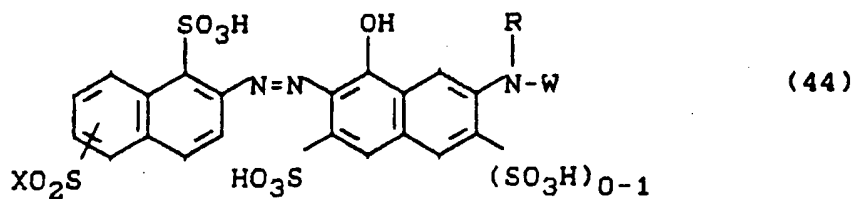
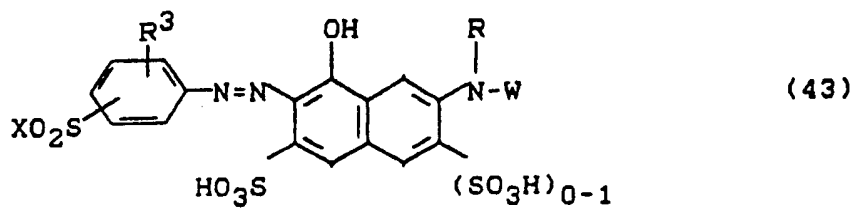


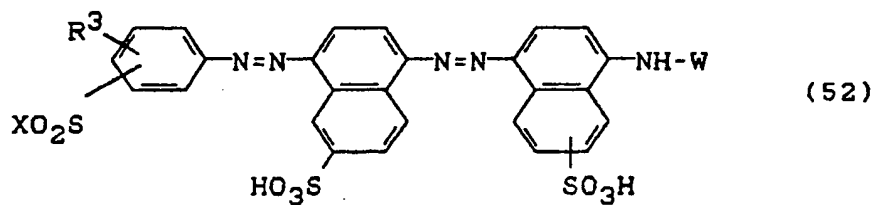
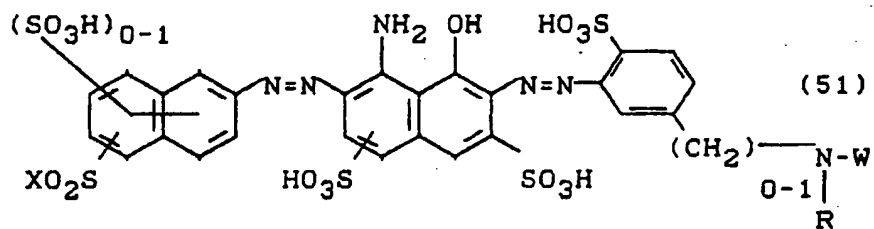
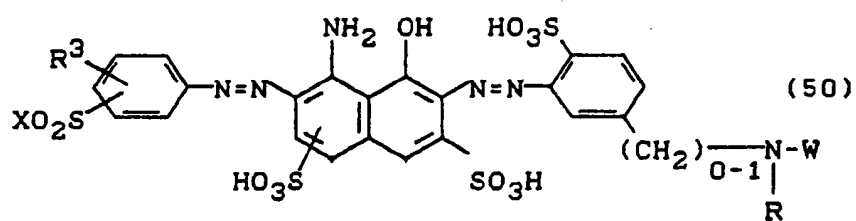
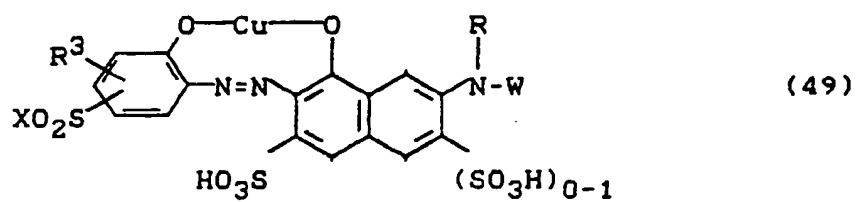
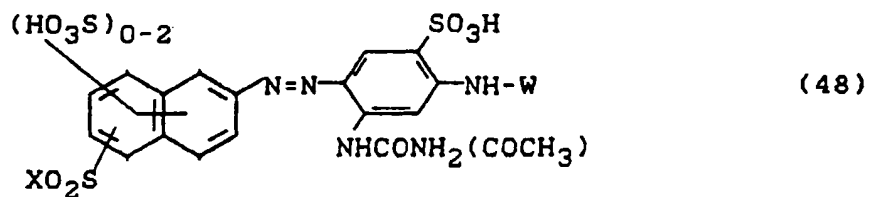
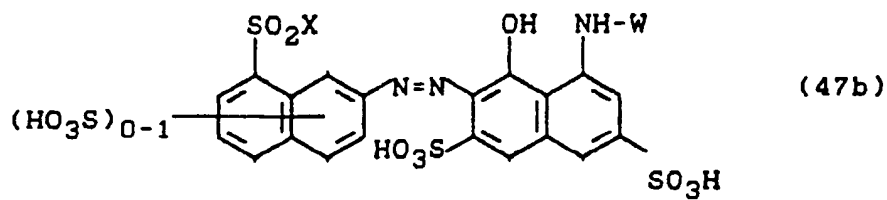
10 wobei T = Cl, Br, OCH_3

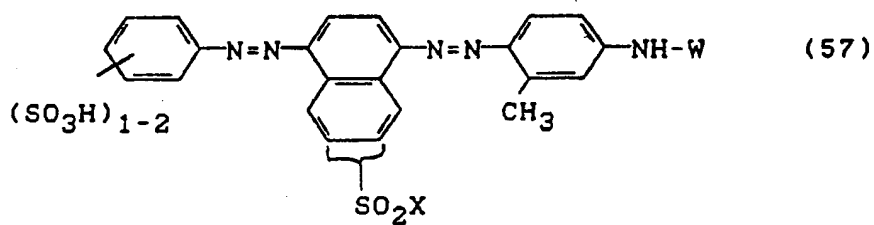
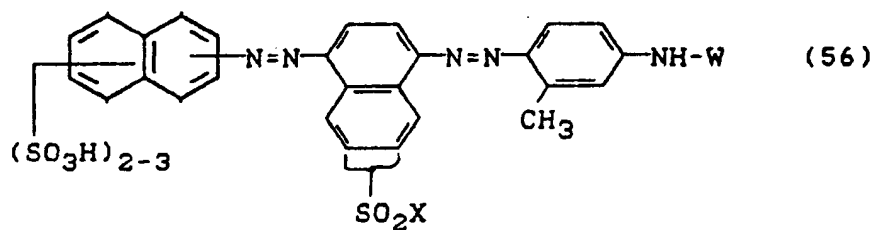
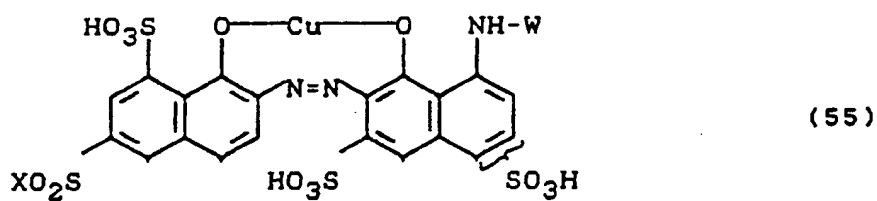
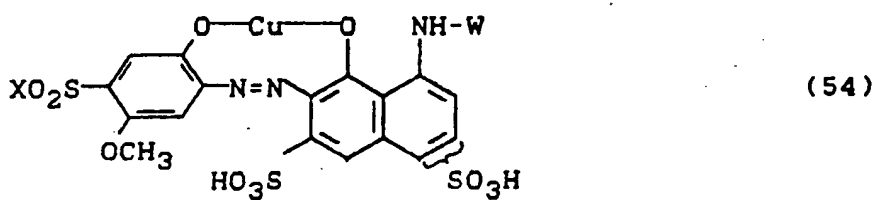
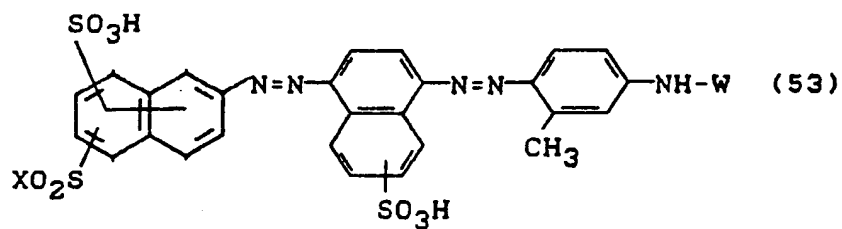
3. Farbstoffe des Anspruchs 2 der Formeln (36) bis (58a)

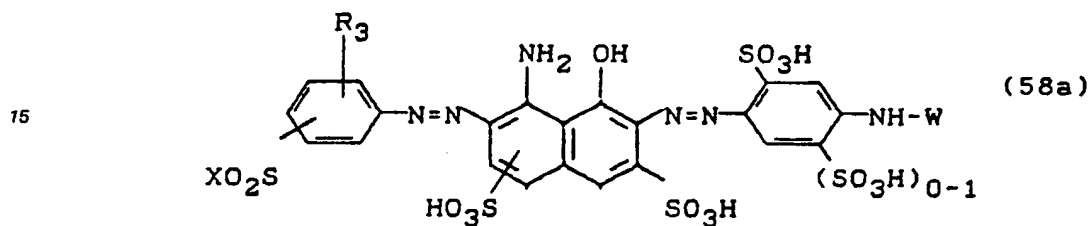
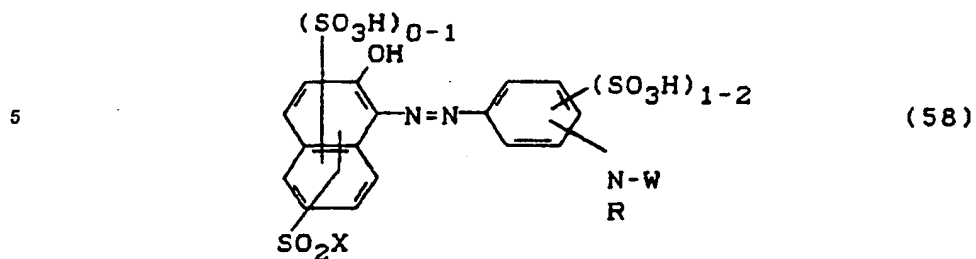




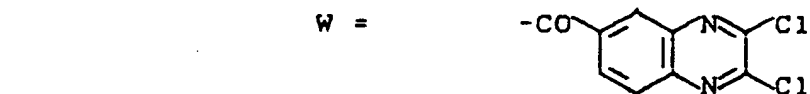




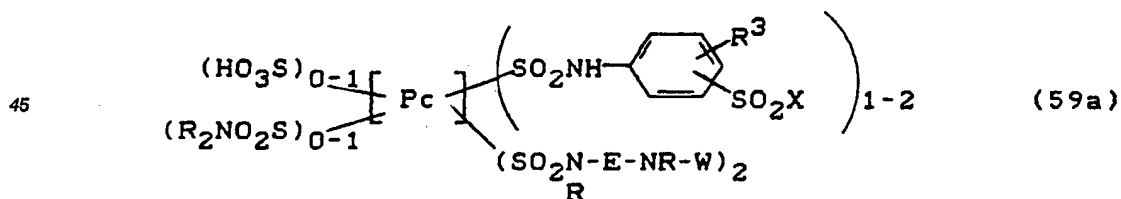
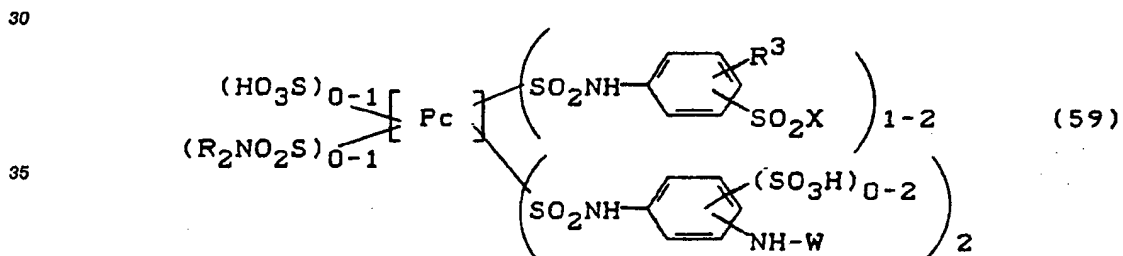




20 mit X = -CH₂CH₂OSO₃H und

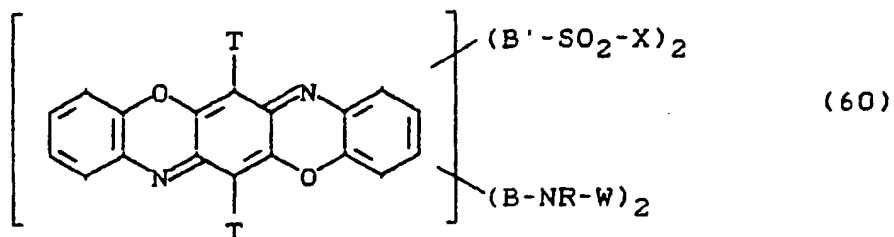


4. Farbstoffe der Ansprüche 1 und 2 der Formeln (59) bis (63)04

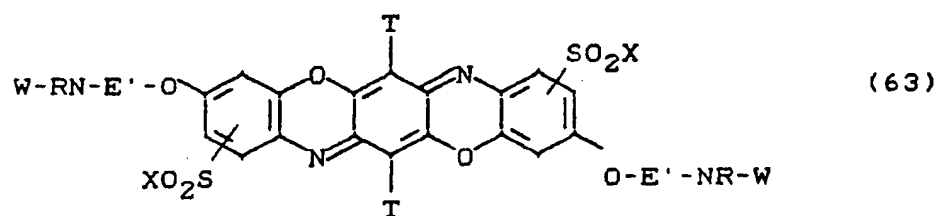
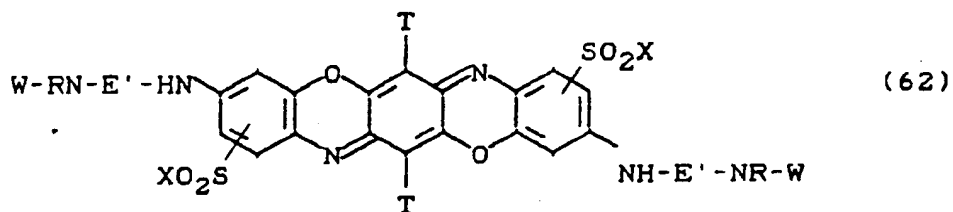
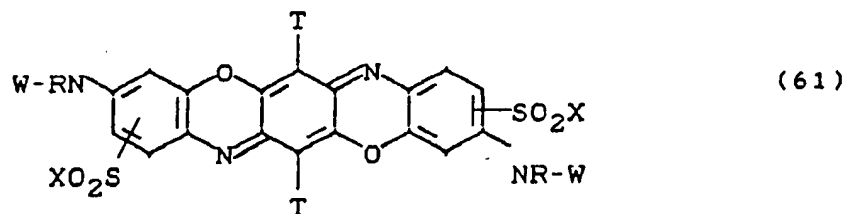


50 worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt; E = aliphatisches Brückenglied, insbesondere C₂-C₄-Alkylen,

55



vorzugsweise

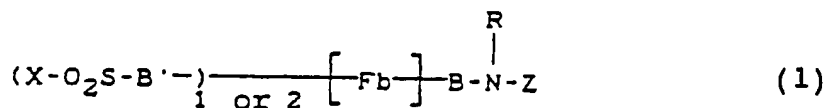


wobei E' = aliphatisches oder aromatisches Brückenglied, insbesondere C₂-C₄-Alkylen oder Phenylen.

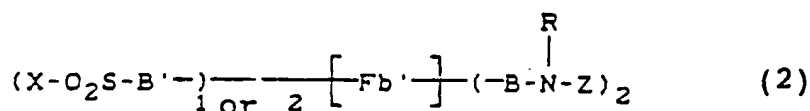
- 45 5. Verwendung der Farbstoffe der Ansprüche 1-4 zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen OH- oder amidgruppenhaltigen Materialien.
6. Mit den Farbstoffen der Ansprüche 1-4 gefärbte oder bedruckte OH- oder amidgruppenhaltige Materialien.

50 **Claims**

1. Metal-free dyestuffs of the formula



and metal complexes thereof
and metal-free dyestuffs of the formula



and metal complexes thereof,
in which

Fb' = the radical of a dyestuff from the monoazo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, azomethine, dioxazine, phenazine, xanthene, thioxanthone, naphthoquinone, stilbene or triphenylmethane series,

Fb = the radical of a dyestuff from the monoazo, polyazo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, azomethine, dioxazine, phenazine, xanthene, thioxanthone, naphthoquinone, stilbene or triphenylmethane series,

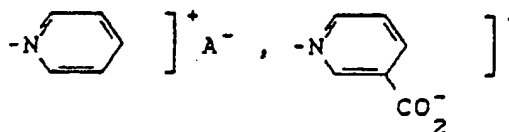
where the radicals Fb' and Fb contain one or more sulpho group,

B or B' = a direct bond or a bridging member to a ring C atom of an aromatic carbocyclic ring in Fb or Fb' respectively or to a ring C or N atom of an aromatic heterocyclic ring in Fb or Fb' respectively,

X = CH=CH₂ or CH₂CH₂-Y,

in which

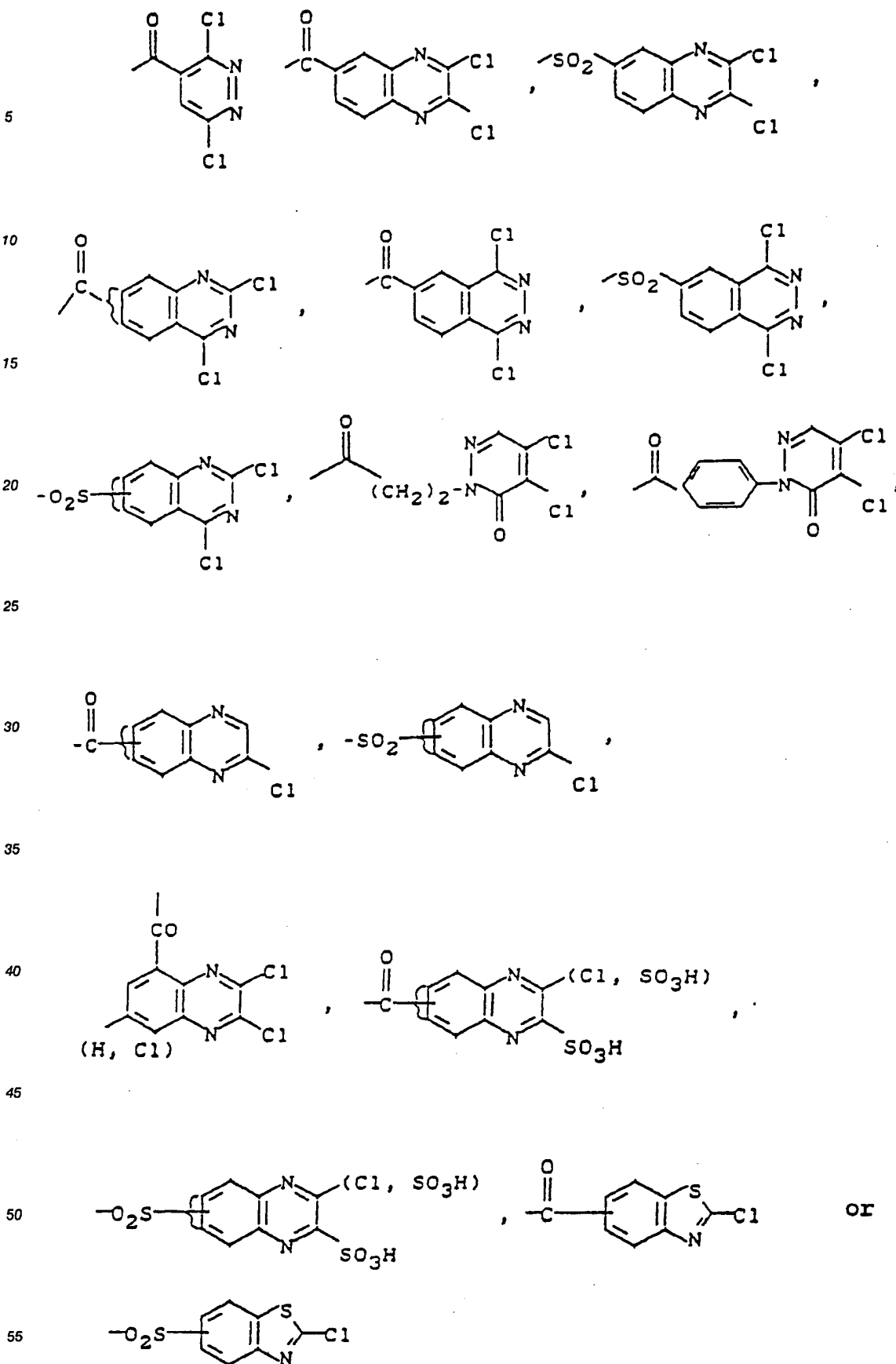
Y = a radical which can be eliminated using alkali, for example OSO₃H, SSO₃H, OCOCH₃, OPO₃H₂, OSO₂CH₃, SCN, NHSO₂CH₃, Cl, Br, F, OCOC₆H₅, OSO₂-C₆H₄CH₃, N(CH₃)₃]⁺A⁻ or



(A = halide or sulphate)

R = H or C₁-C₄-alkyl which may optionally be substituted by halogen, hydroxyl, cyano, C₁-C₄-alkoxy, carboxyl, sulpho or sulphato,

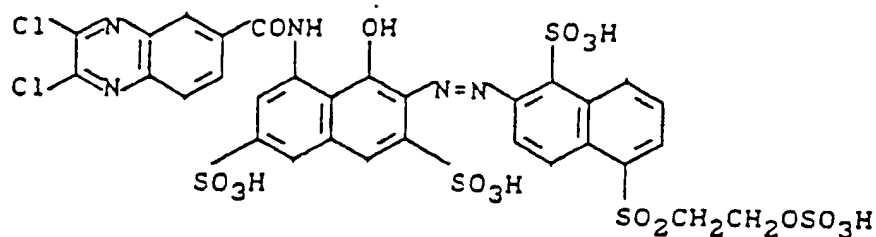
Z = a fibre-reactive radical of the formula



with the exception of dyestuffs of Table 2, Examples 3 and 4, of the published Japanese Application 45-10,789 of the following formulae

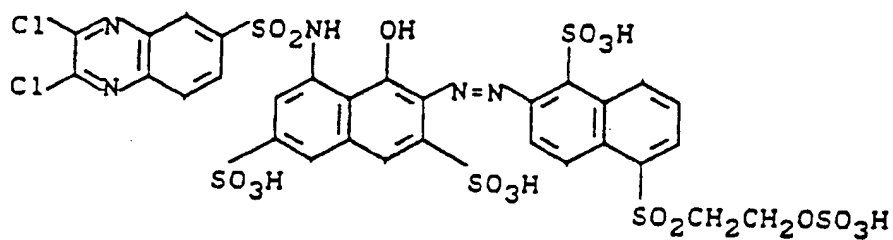
5

10



15

20

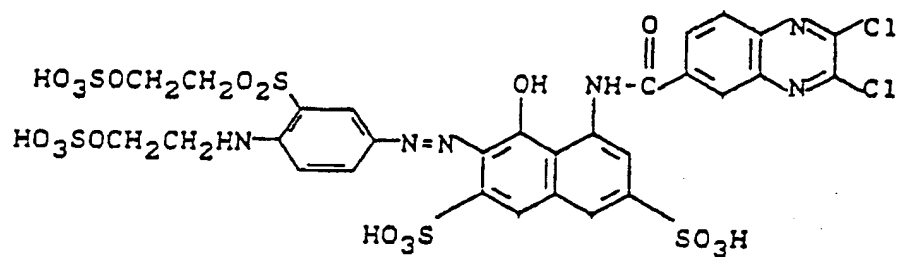


25

and of Example 25 of EP-A-0,197,418 of the following formula

30

35

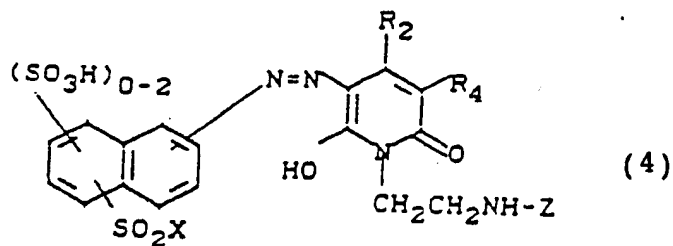
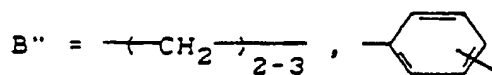
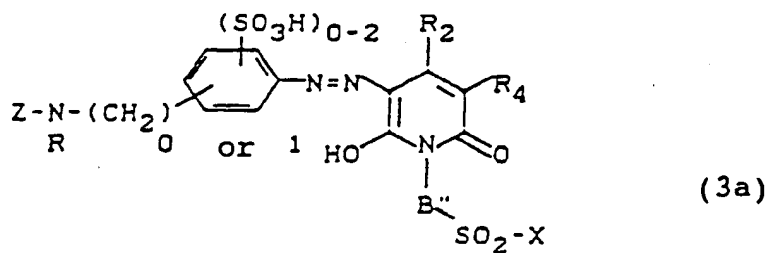
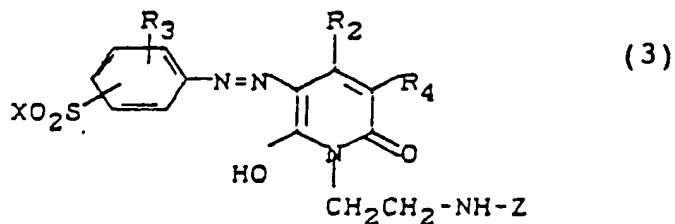


40 2. Dyestuffs of Claim 1 having the formulae (3) to (34)

45

50

55

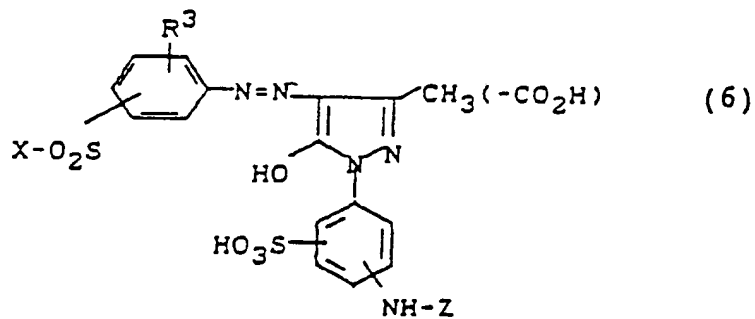
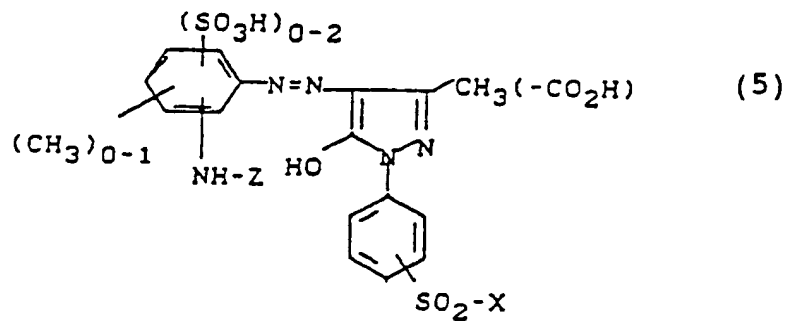


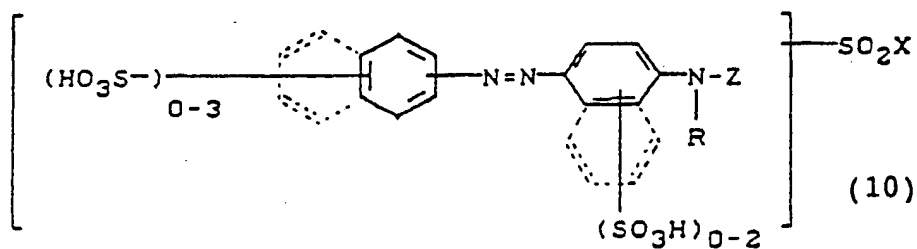
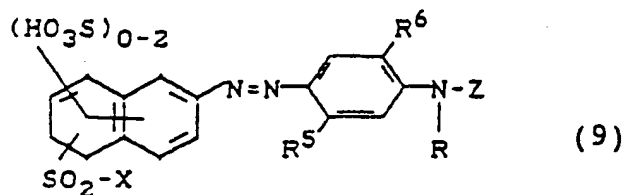
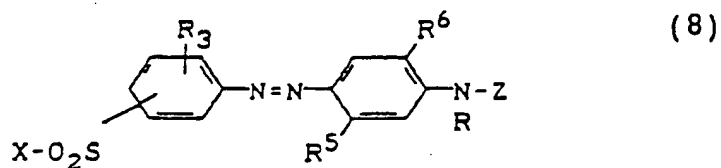
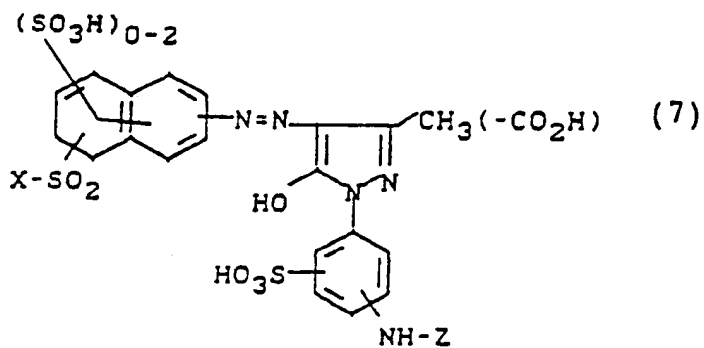
35 in which

$R_2 =$ H, C₁-C₄-alkyl, in particular CH₃, CH₂SO₃H or COOH,

$R_3 =$ H, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, Cl, Br, COOH or SO₃H,

$R_4 =$ H, SO₃H, CH₂SO₃H, Cl, C₁-C₄-alkylsulphonyl, or carboxamide, in particular CONH₂ or mono- or di-C₁-C₄-alkylcarboxamide,

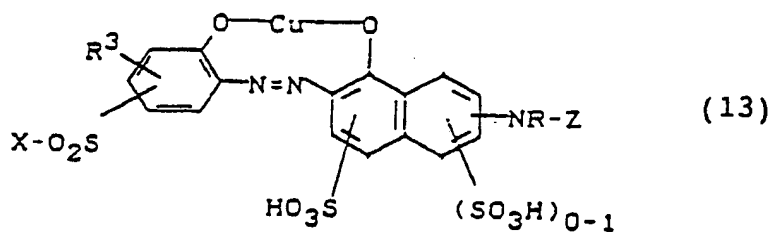
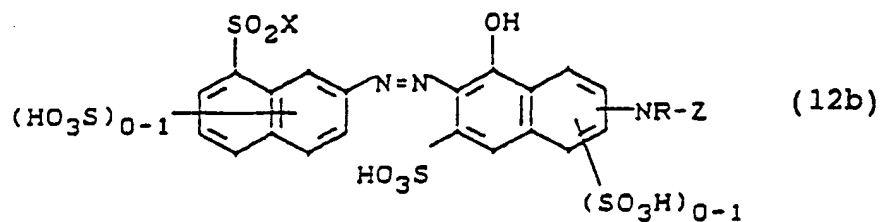
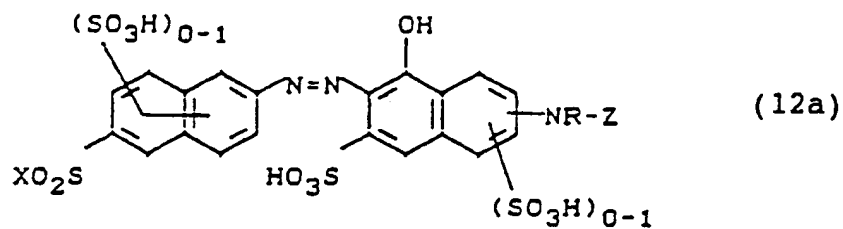
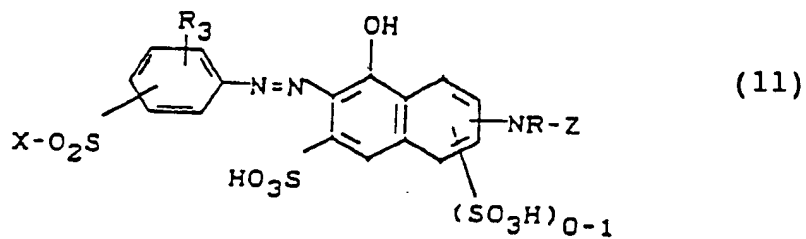


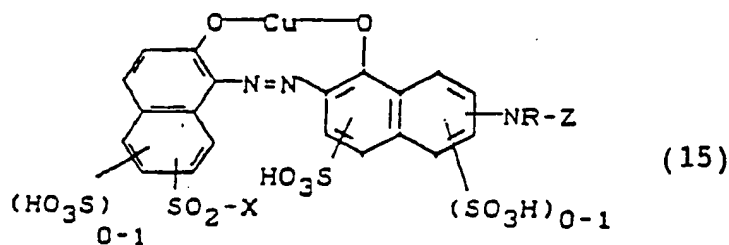
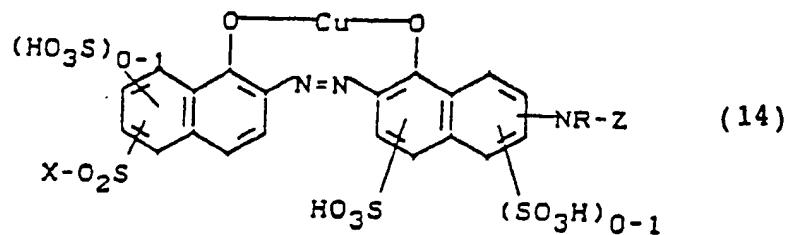


in which

$R^5 =$ H, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, acylamino, in particular C₁-C₄-alkylcarbonylamino or arylcarbonylamino, C₁-C₄-alkylsulphonylamino, Cl, Br, aminocarbonylamino, C₁-C₄-alkylsulphonylamino or arylsulphonylamino,

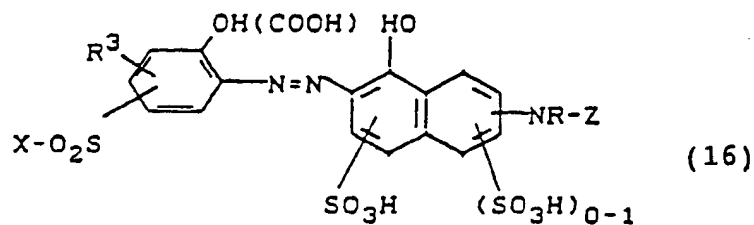
$R^6 =$ H, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, OH or SO₃H,





20

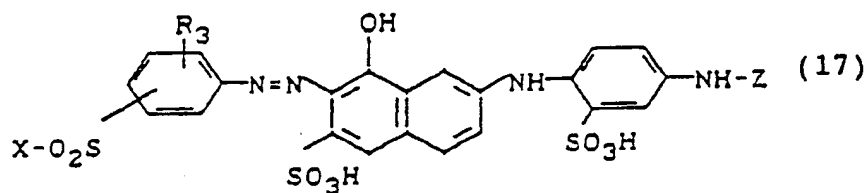
1:2 metal complexes of dyestuffs

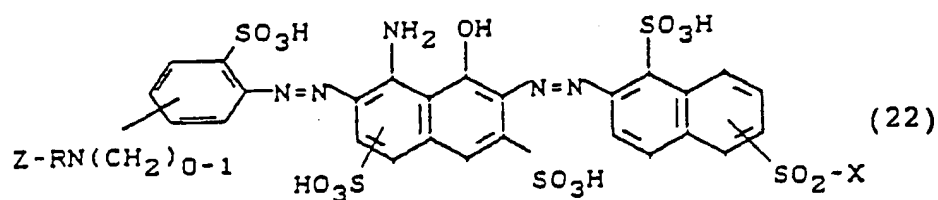
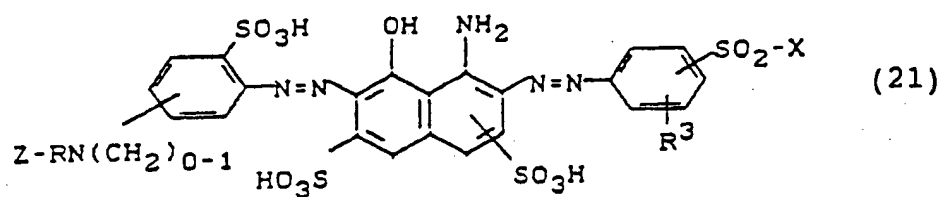
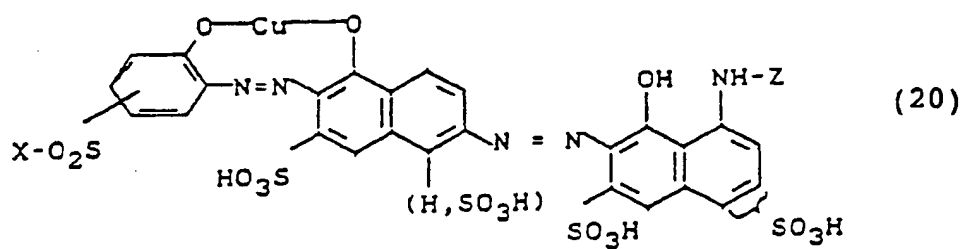
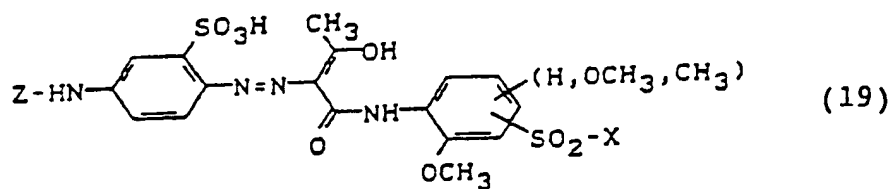
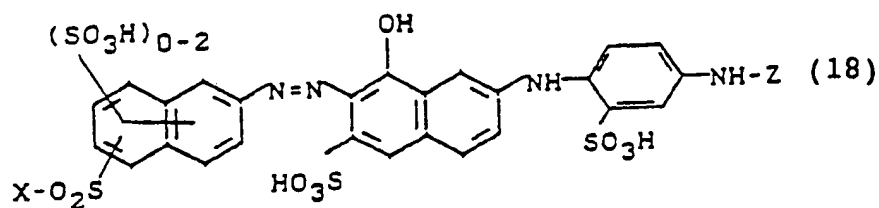


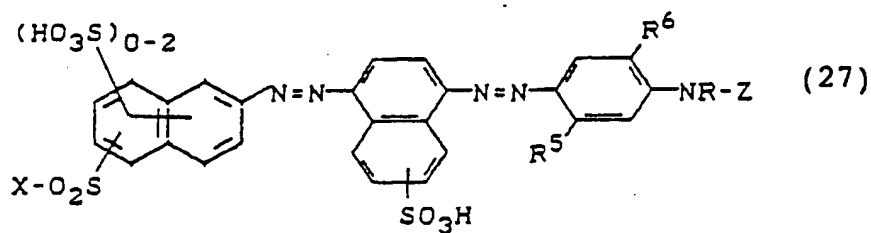
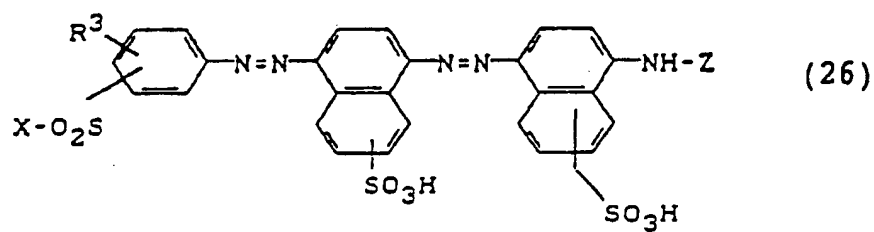
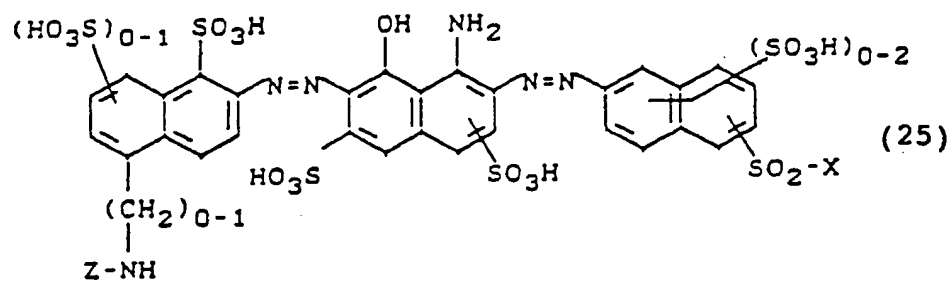
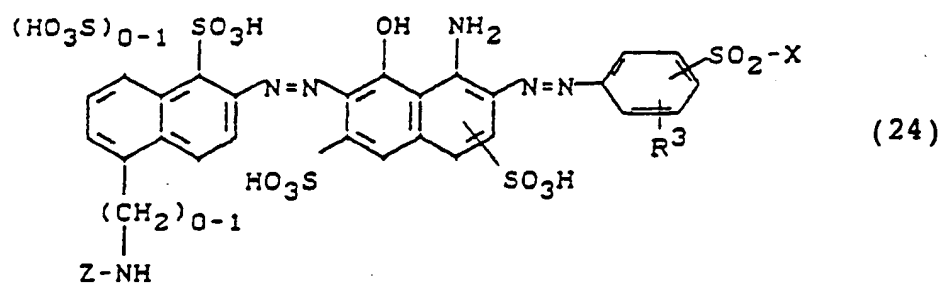
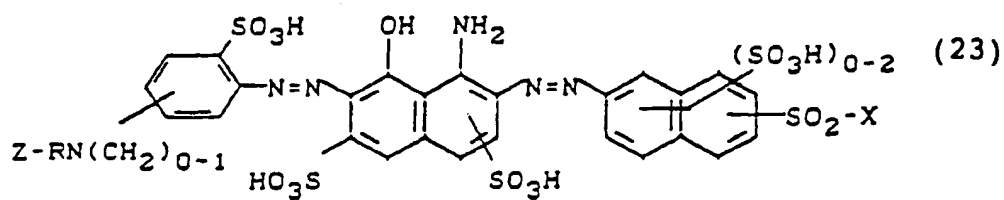
30

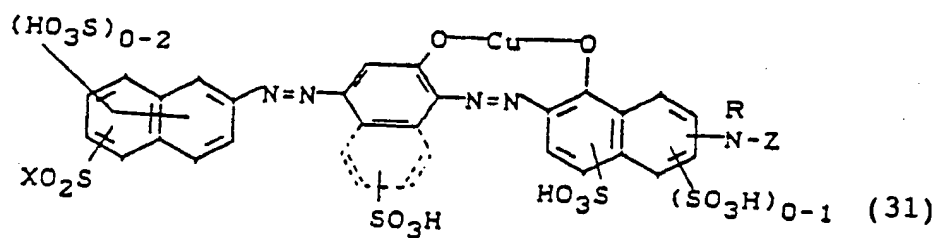
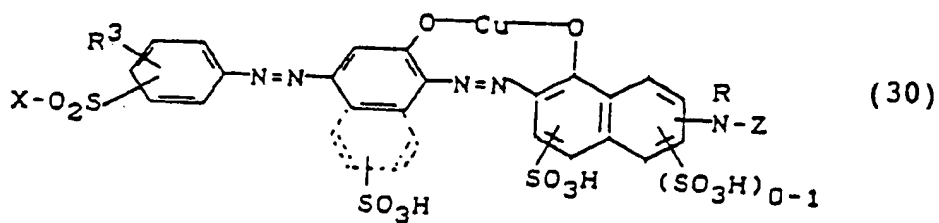
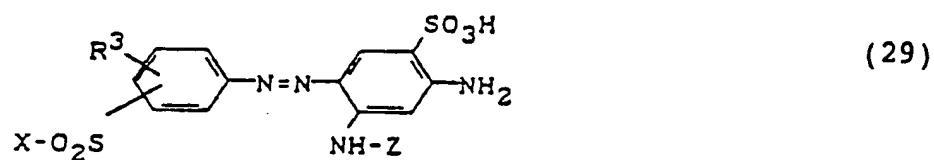
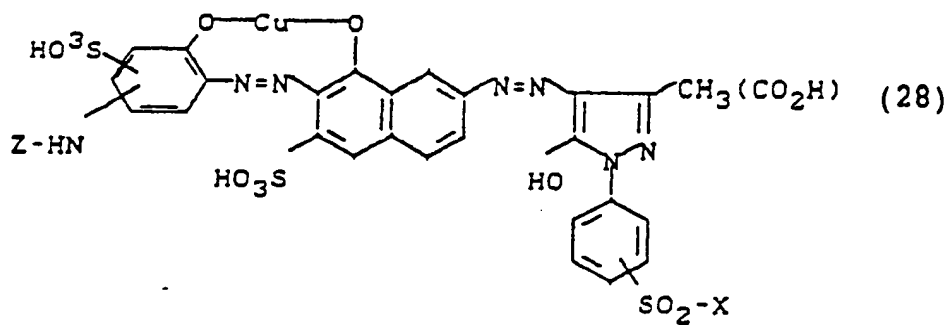
35

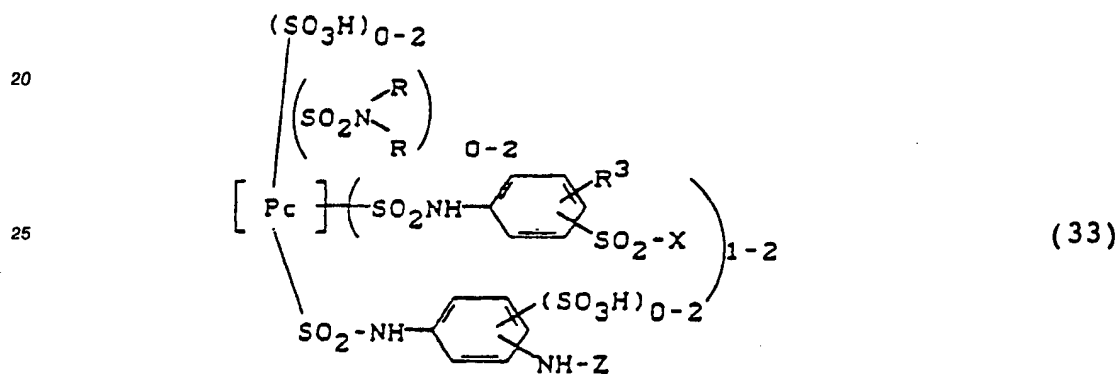
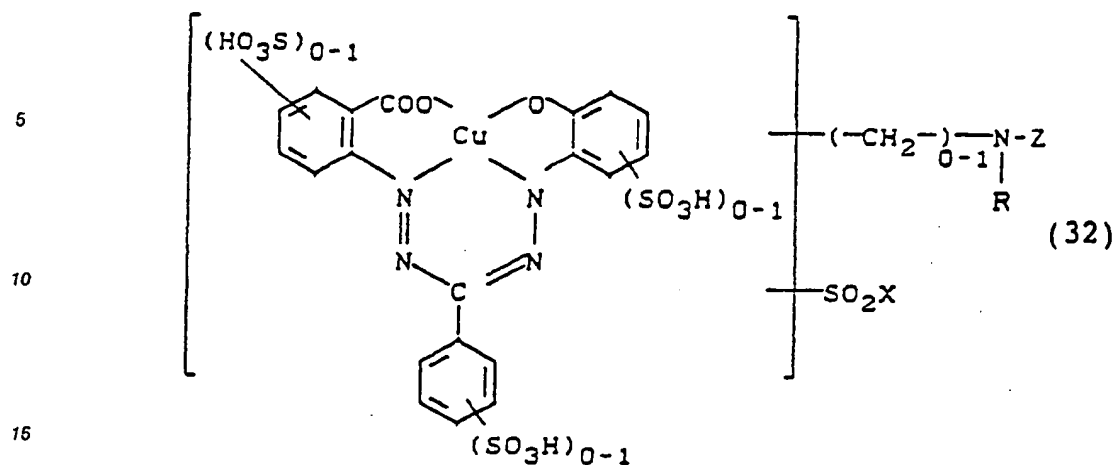
in particular the Cr and Co complexes, which contain two dyestuffs (16) or one dyestuff (16) and any one other metal complex-forming dyestuff, in particular an azo or azomethine dyestuff,





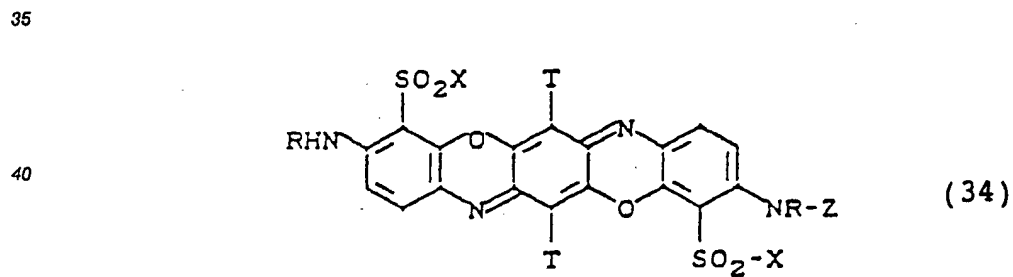






in which

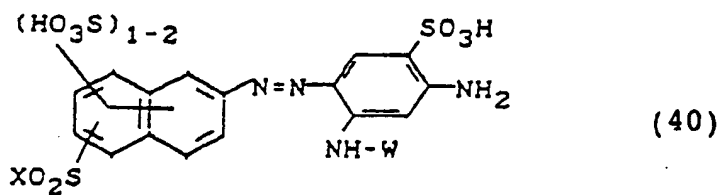
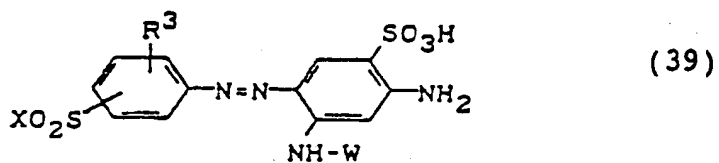
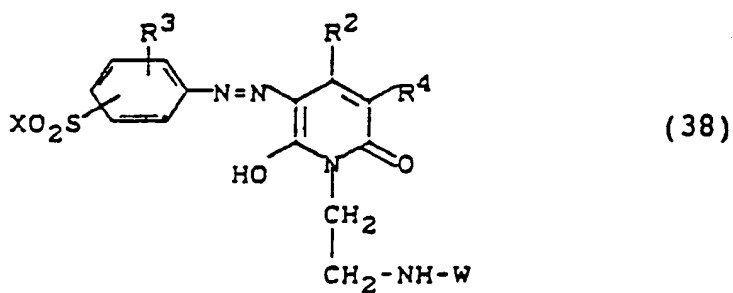
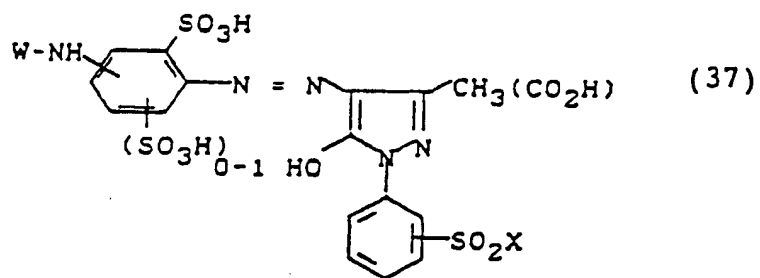
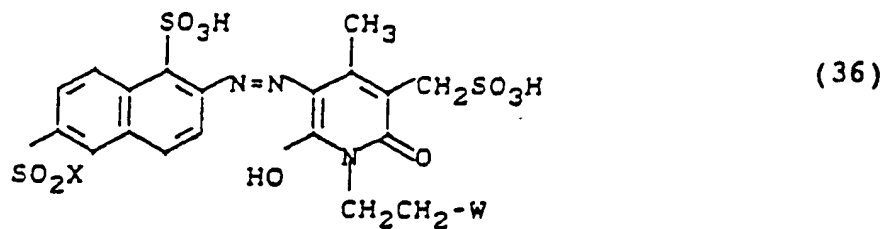
Pc represents a Cu or Ni phthalocyanine radical and the total number of substituents on the Pc structure is a maximum of 4, and

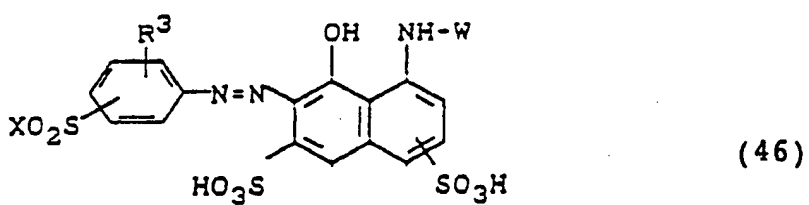
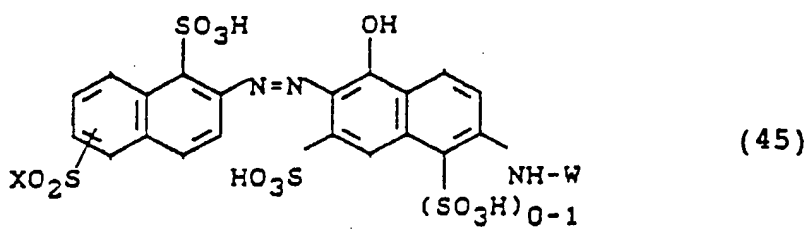
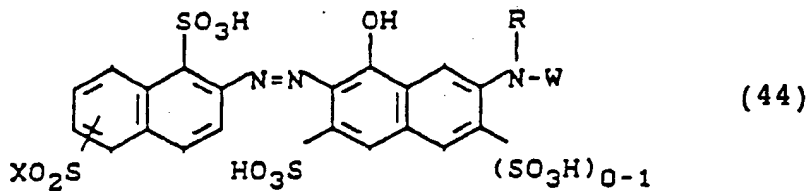
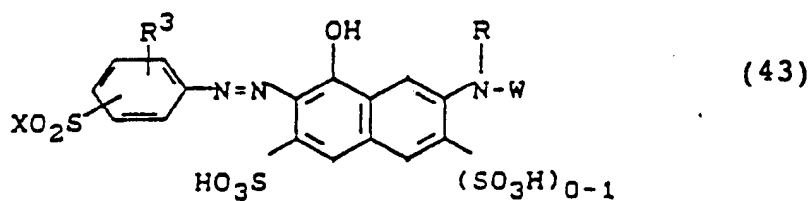
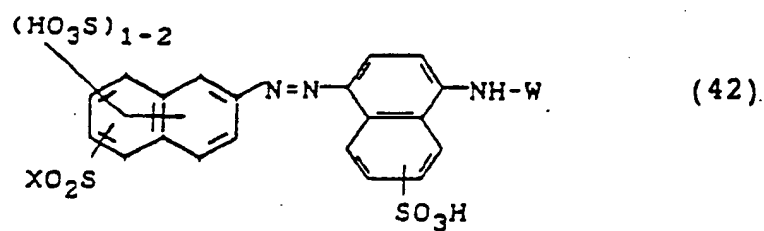
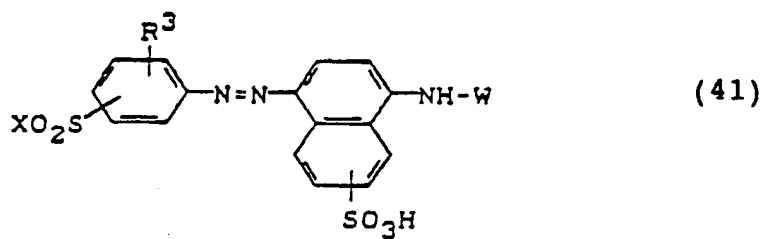


where

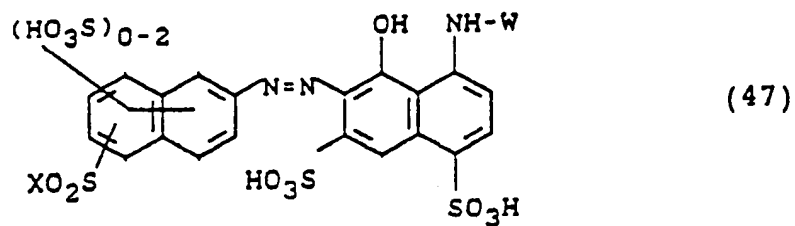
T = Cl, Br or OCH₃.

3. Dyestuffs of Claim 2 of the formulae (36) to (58a)

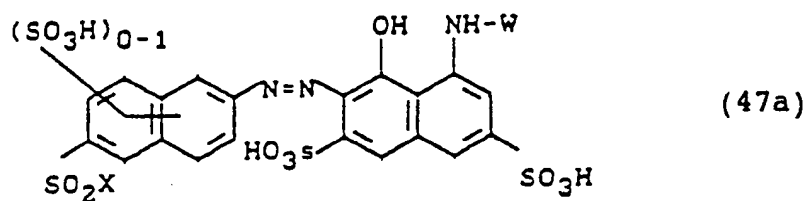




5

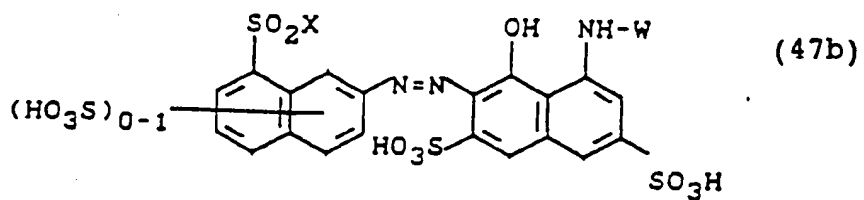


10



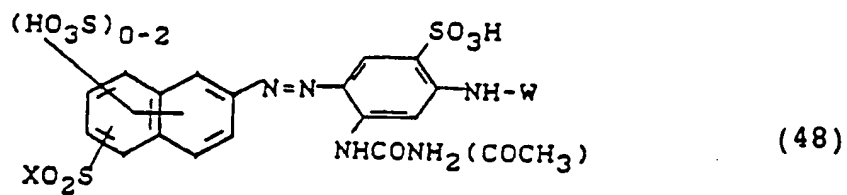
15

20



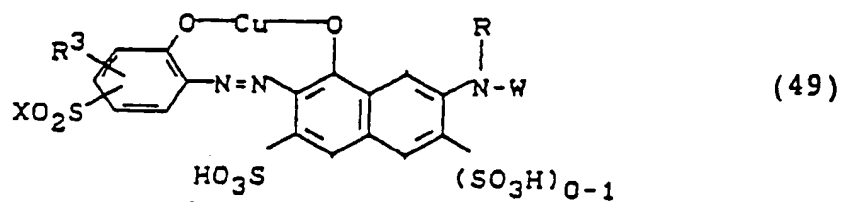
25

30



35

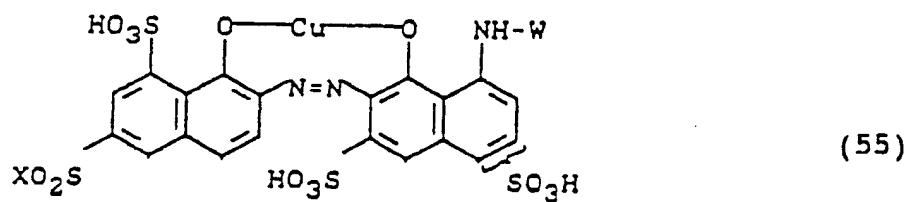
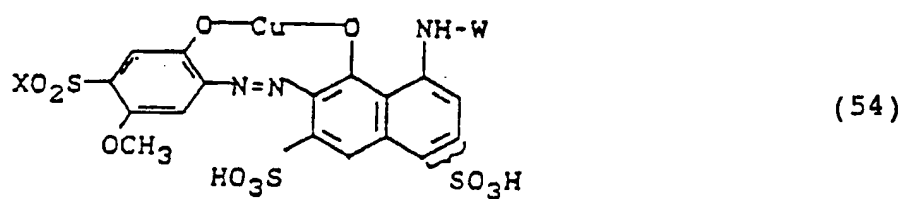
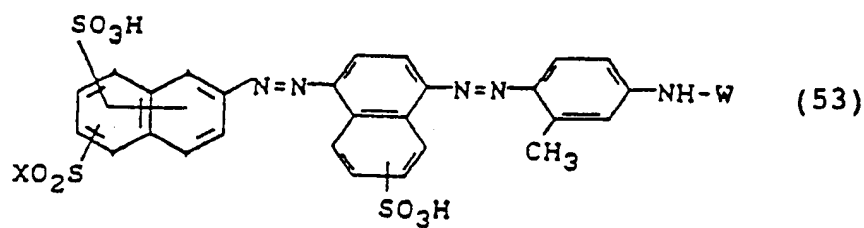
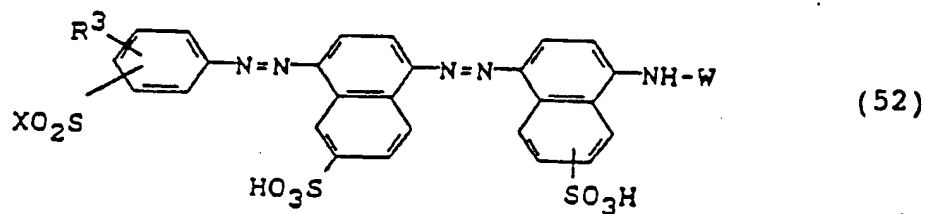
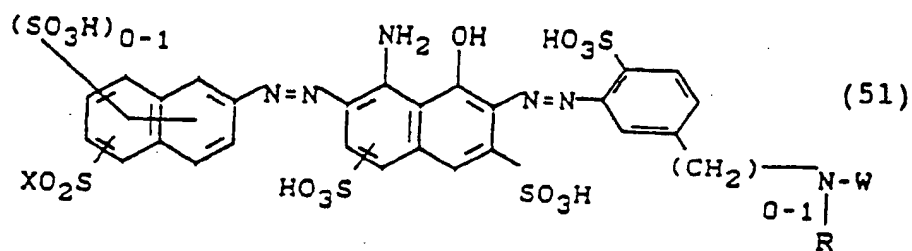
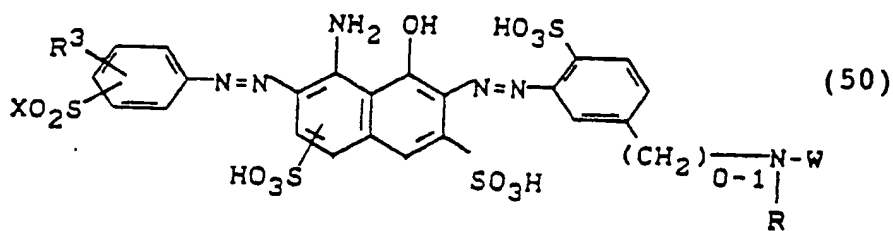
40

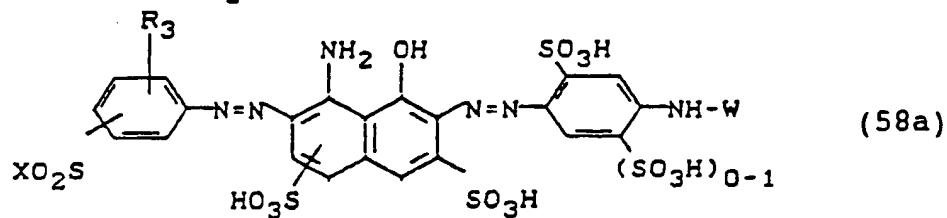
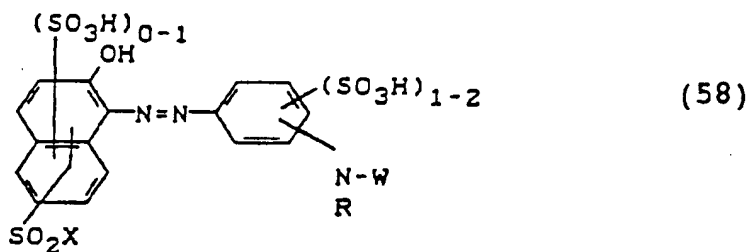
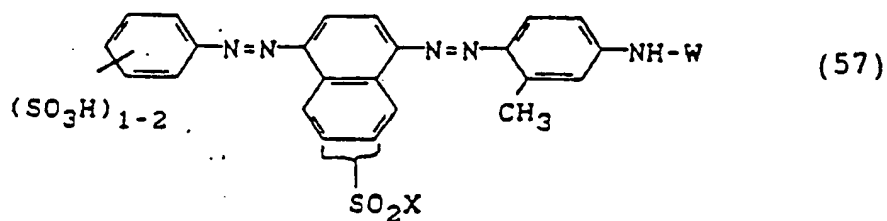
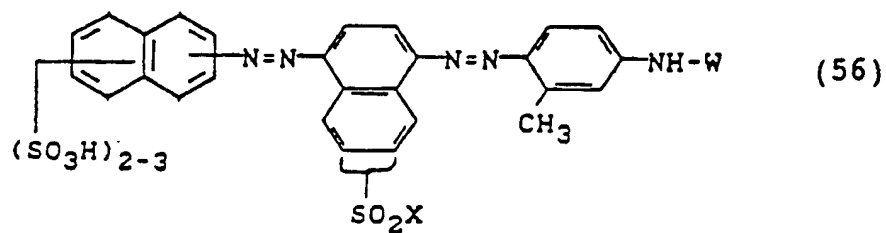


45

50

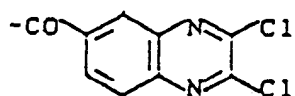
55



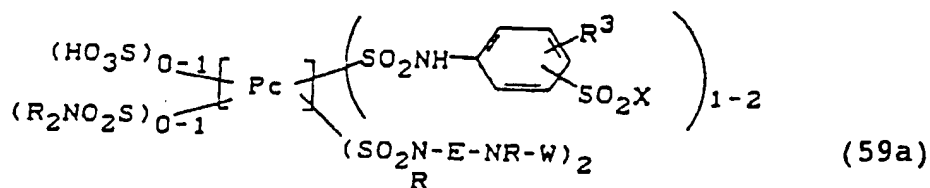
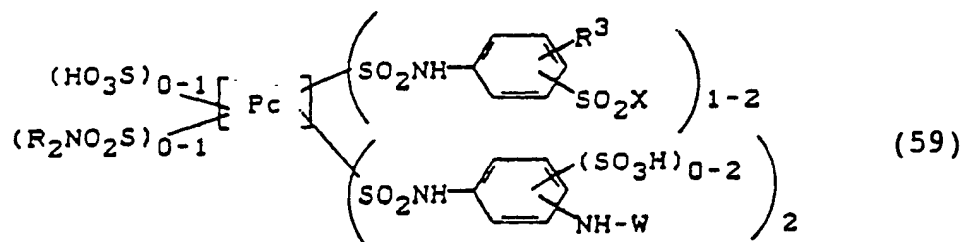


where X = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ and

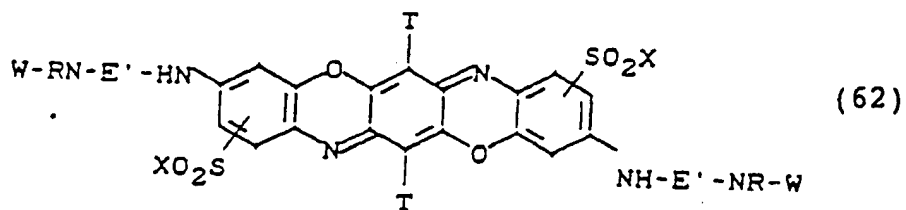
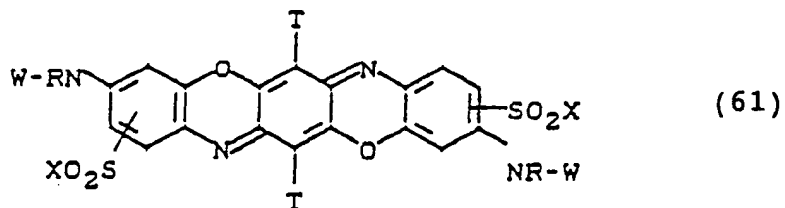
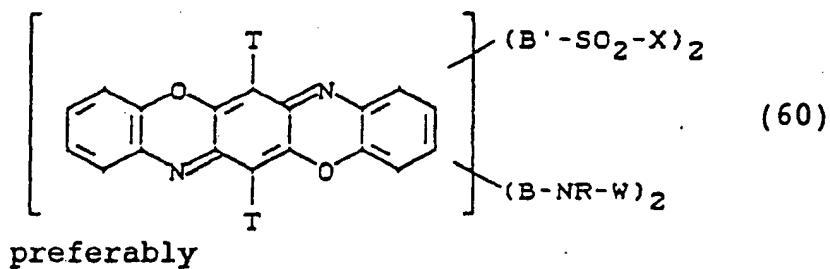
W =

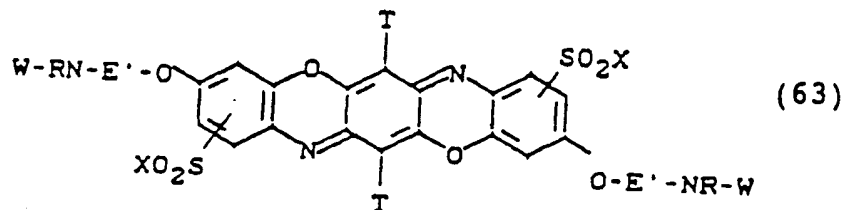


4. Dyestuffs of Claims 1 and 2 of the formulae (59) to (63)



in which Pc represents a Cu or Ni phthalocyanine radical and the total number of substituents on the Pc structure is a maximum of 4; E = an aliphatic bridging member, in particular C₂-C₄-alkylene,





5

10

where

E' = an aliphatic or aromatic bridging member, in particular C₂-C₄-alkylene or phenylene.

5. Use of the dyestuffs of Claims 1-4 for dyeing and printing natural and synthetic OH- or amido-containing materials.

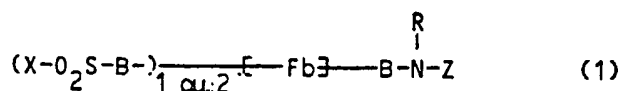
15

6. OH- or amido-containing materials dyed or printed using the dyestuffs of Claims 1-4.

Revendications

- 20 1. Colorants exempts de métal, de formule :

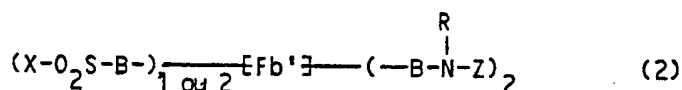
25



et leurs complexes métalliques

et colorants exempts de métal, de formule :

30



35

et leurs complexes métalliques,

les symboles des formules (1) et (2) ayant les significations suivantes :

40

Fb' = radical d'un colorant de la série des colorants monoazoïques, anthraquinoniques, de phtalocyanines, de formazanes, d'azométhines, de dioxazines, de phénazines, de xanthènes, de thioxanthes, de naphtoquinones, stilbéniques ou du triphénylméthane,

Fb = radical d'un colorant de la série des colorants mono- ou poly-azoïques, anthraquinoniques, de phtalocyanines, de formazanes, d'azométhines, de dioxazines, de phénazines, de xanthènes, de thioxanthes, de naphtoquinones, stilbéniques ou du triphénylméthane ;

45

les radicaux Fb' et Fb pouvant contenir un ou plusieurs groupes acides sulfonique,

B et B' = liaison directe ou pont sur un atome de carbone cyclique d'un noyau aromatique-carbocyclique ou sur un atome de carbone ou d'azote cyclique d'un noyau aromatique-hétérocyclique dans Fb et Fb' respectivement,

X = CH=CH₂ ou CH₂CH₂-Y, avec

50

Y = substituant éliminable par les alcalis, par exemple OSO₃H, SSO₃H, OCOCH₃, OPO₃H₂, OSO₂CH₃, SCN, NHSO₂CH₃, Cl, Br, F, OCOC₆H₅, OSO₂-C₆H₄CH₃, N(CH₃)₃⁺ A⁻ ou

55

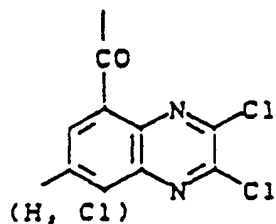


10

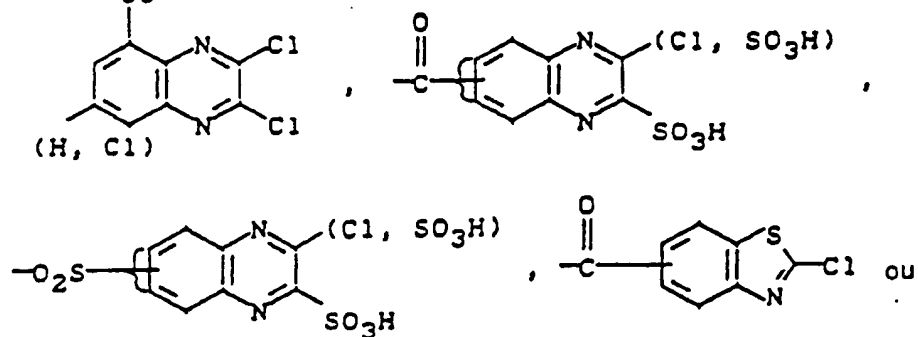
Z = groupe réactif avec les fibres, de formule :



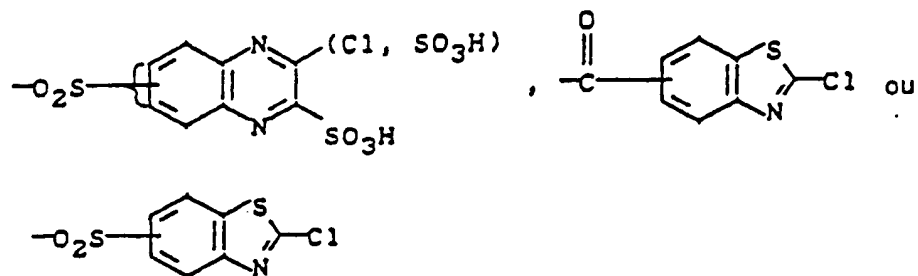
5



10



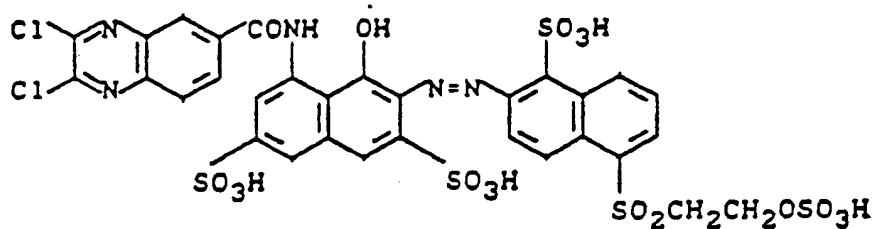
15



20

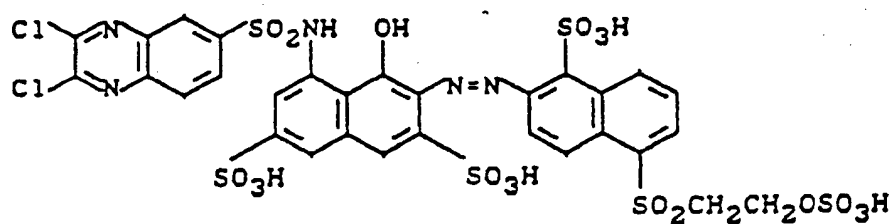
à l'exception des colorants du tableau 2, exemples 3 et 4 de la demande de brevet japonais publiée sous n° 45-10 789, de formules :

25



30

35

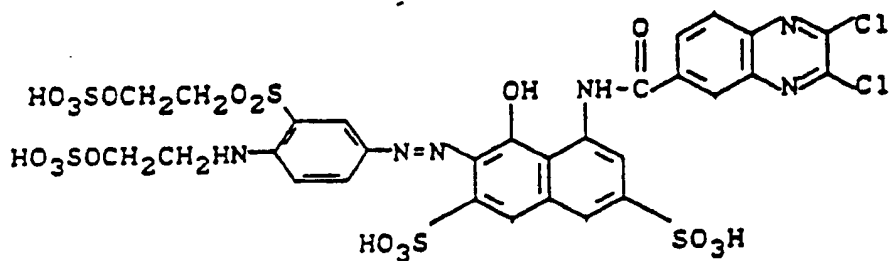


40

45

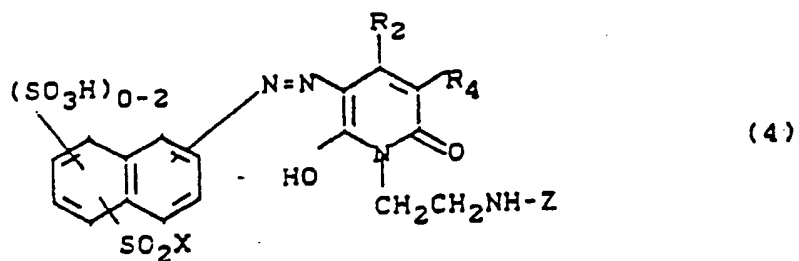
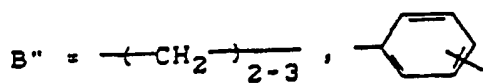
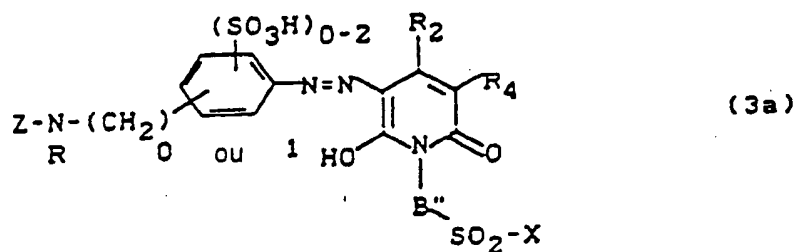
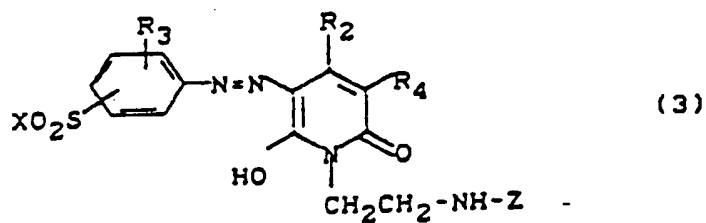
et de l'exemple 25 de la demande de brevet européen publiée sous n° 0 197 418, de formule :

50



55

2. Colorants de la revendication 1, répondant aux formules (3) à (34) :

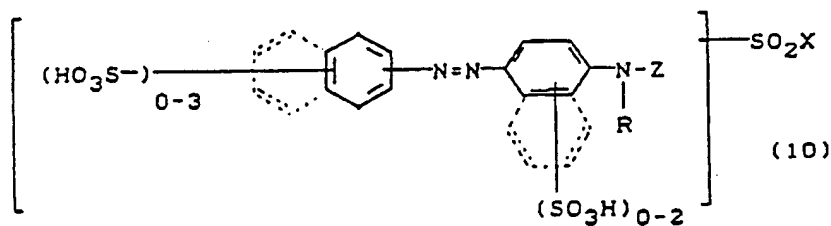
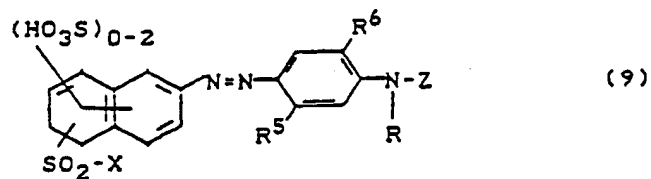
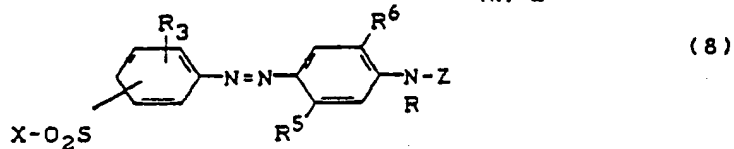
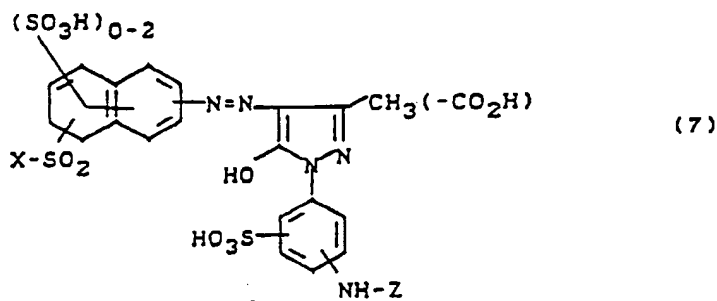
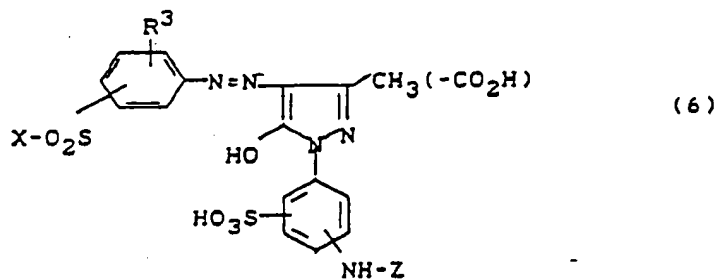
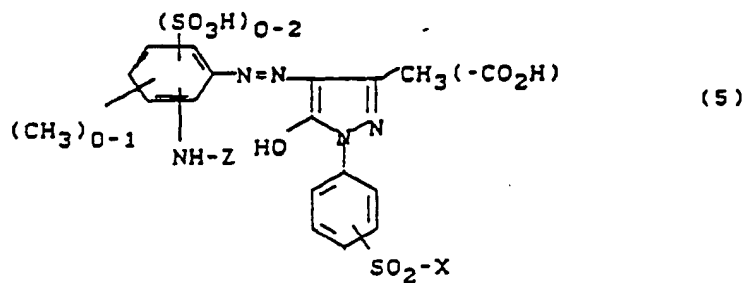


avec

$R_2 =$ H, alkyle en C₁-C₄, plus spécialement CH₃ et CH₂SO₃H, COOH,

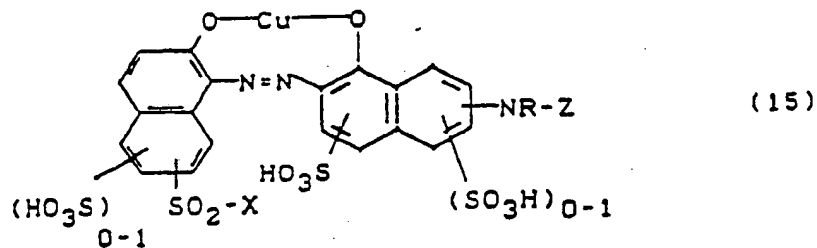
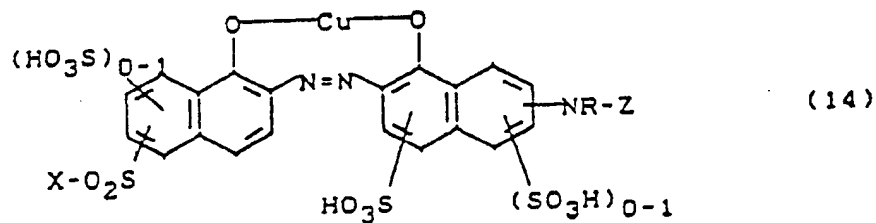
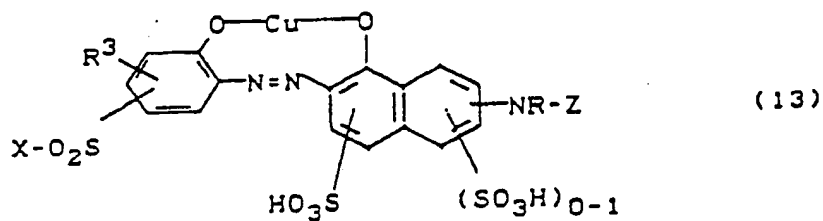
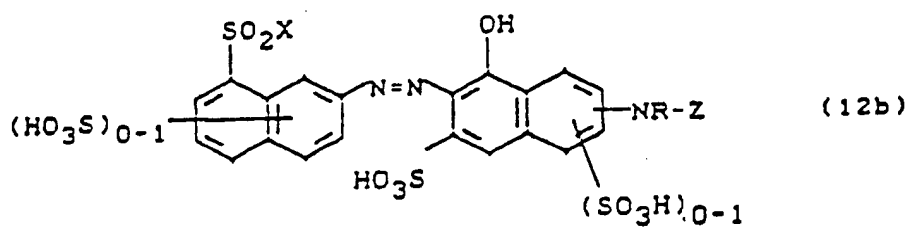
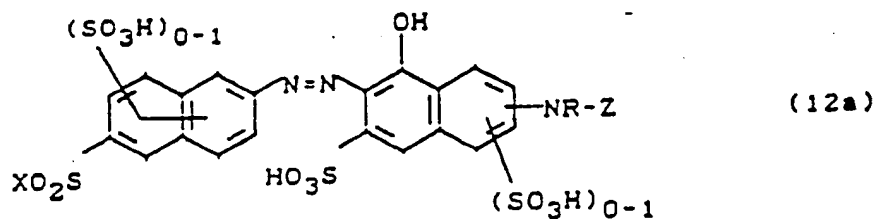
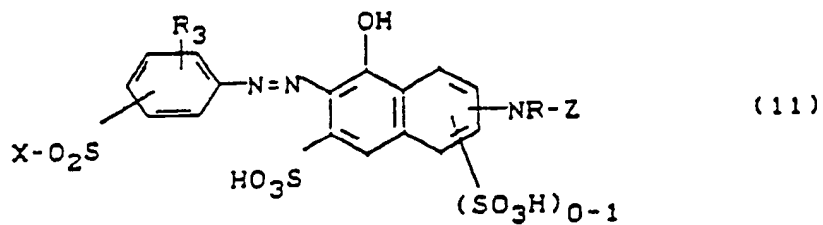
$R_3 =$ H, alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, Cl, Br, COOH, SO₃H,

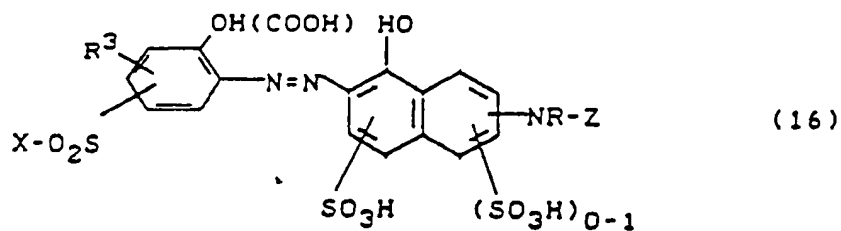
35 $R_4 =$ H, SO₃H, CH₂SO₃H, Cl, alkylsulfonyle en C₁-C₄, carboxamide, en particulier CONH₂, ou carboxymono- et -di-(alkyle en C₁-C₄)-amide,



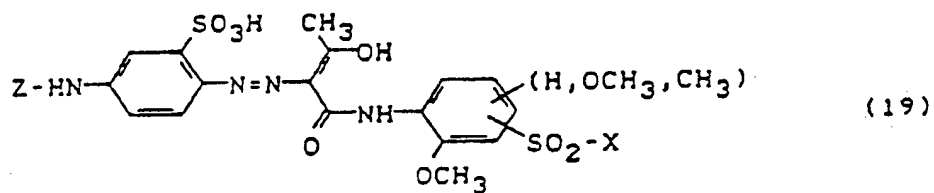
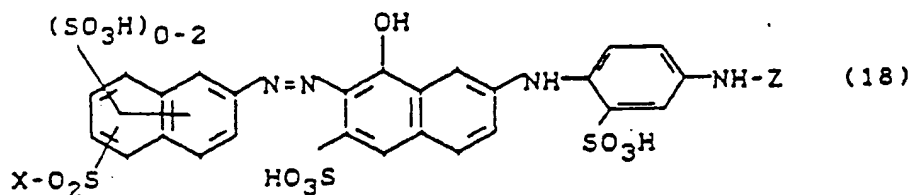
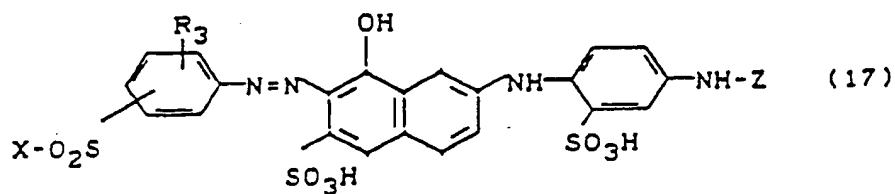
avec

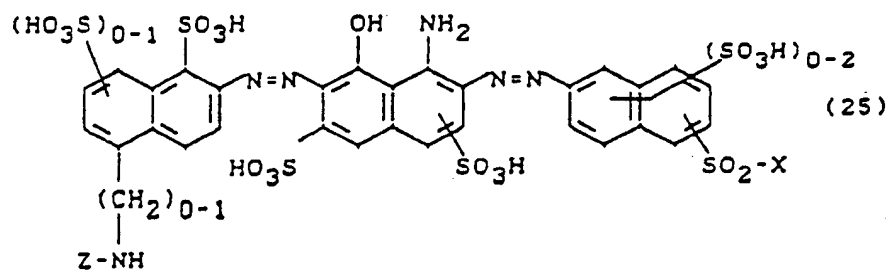
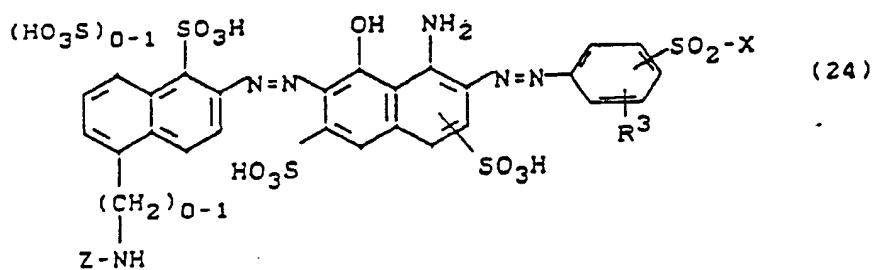
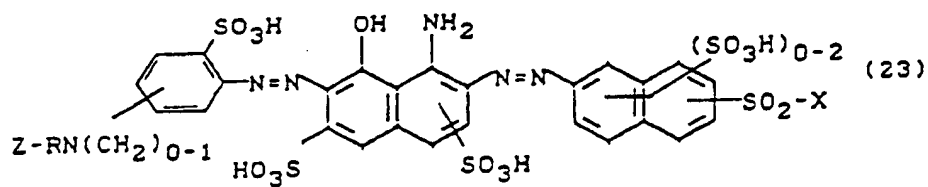
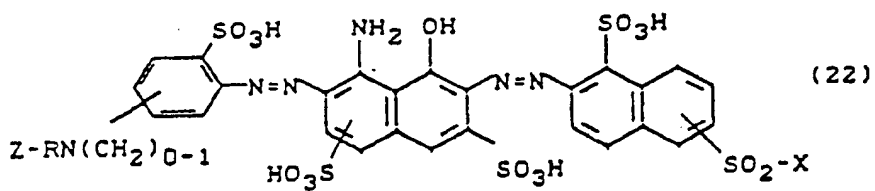
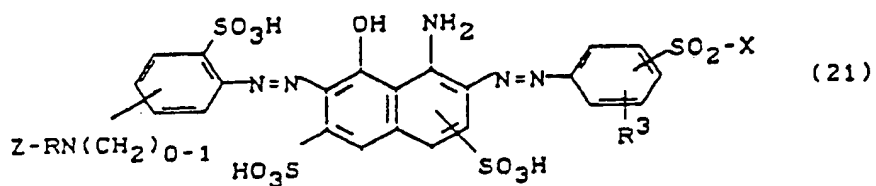
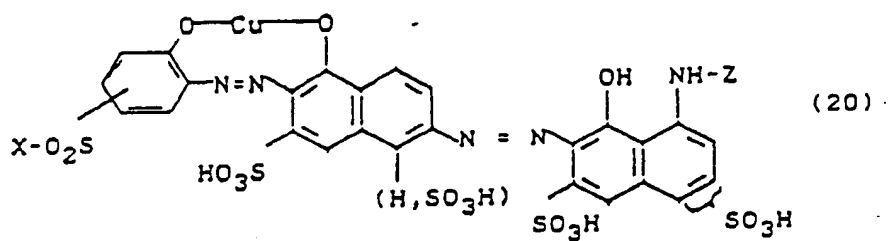
- 55
- $R_5 =$ H, alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , acylamino, en particulier (alkyle en C_1-C_4)-carbonylamino, ou arylcarbonylamino, alkylsulfonylamino en C_1-C_4 , Cl, Br, aminocarbonylamino, alkylsulfonylamino en C_1-C_4 , arylsulfonylamino,
- $R_6 =$ H, alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , OH, SO_3H

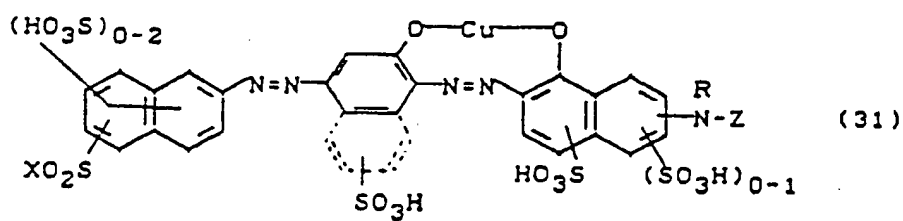
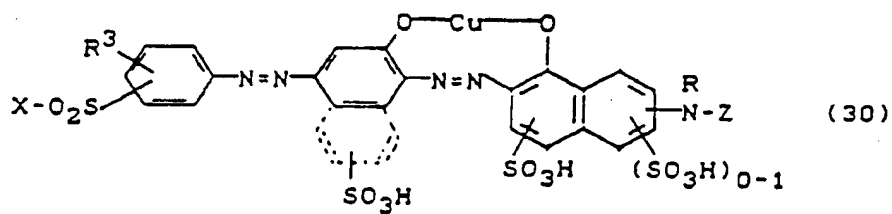
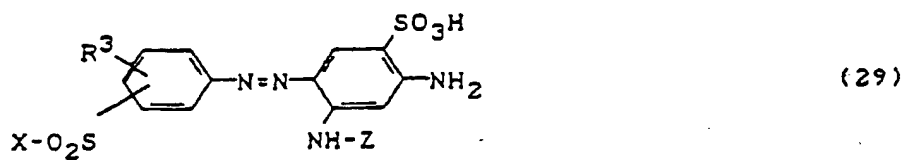
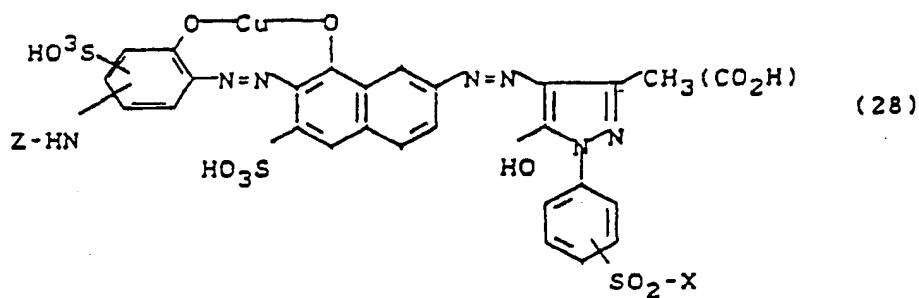
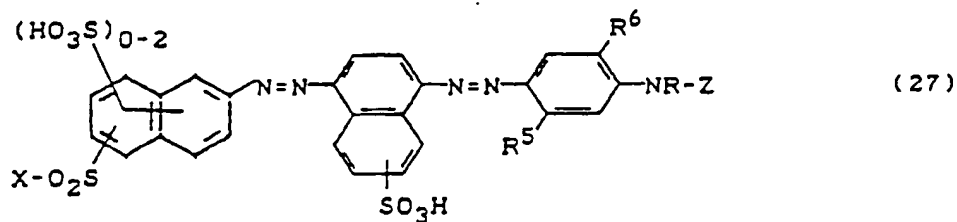
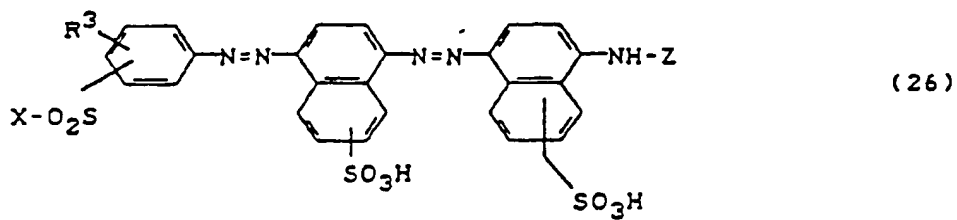


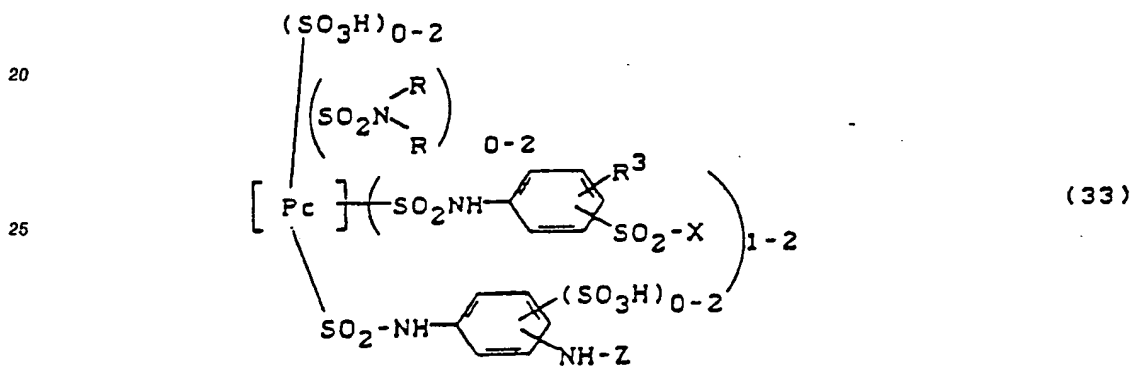
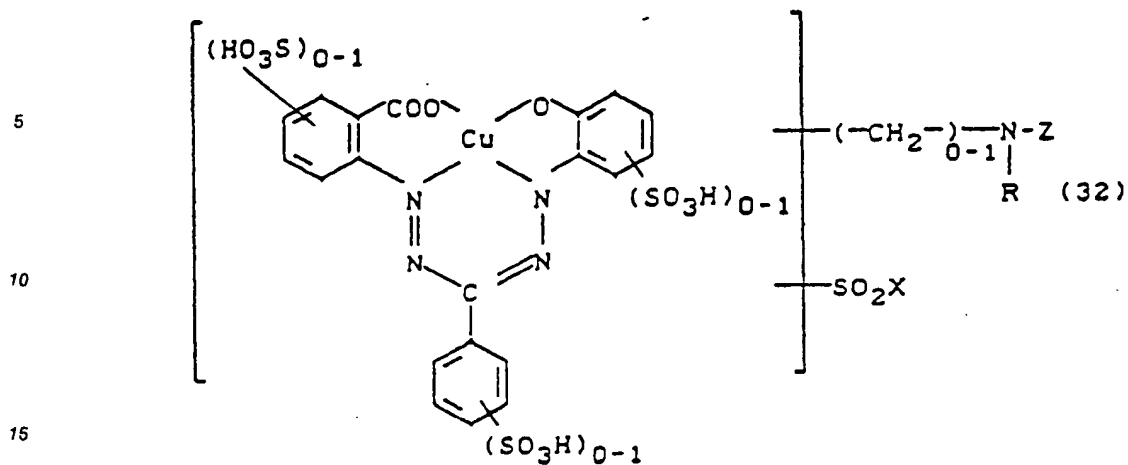


10 en particulier les complexes de Cr et de Co, contenant deux colorants (16) ou un colorant (16) et un autre colorant quelconque formant des complexes métalliques, en particulier un colorant azoïque ou un colorant d'azométhine,

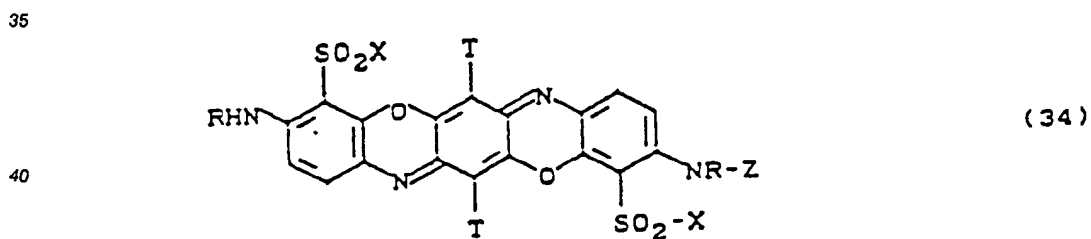








dans laquelle Pc représente un radical de phtalocyanine de Cu ou de Ni et le nombre total des substituants du squelette de Pc est de 4 au maximum,

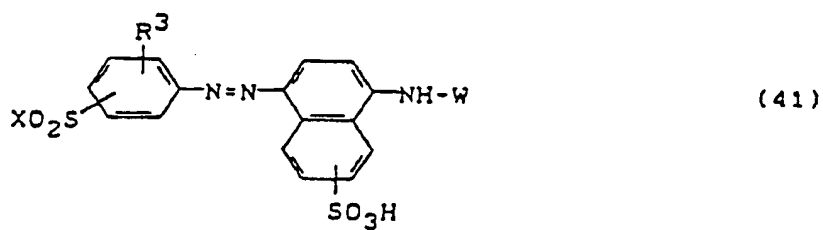
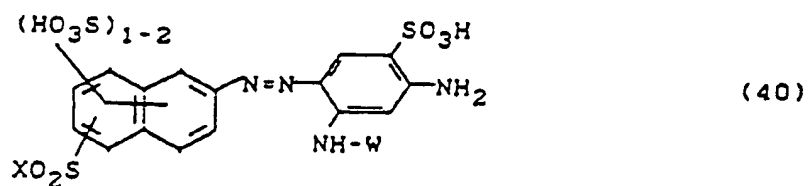
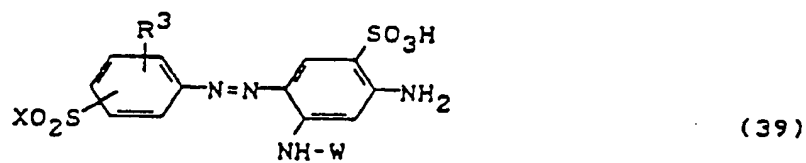
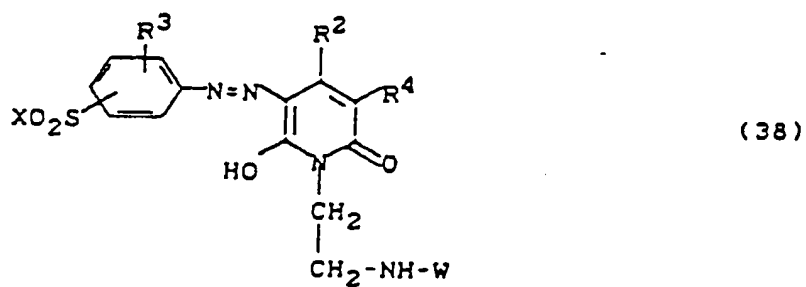
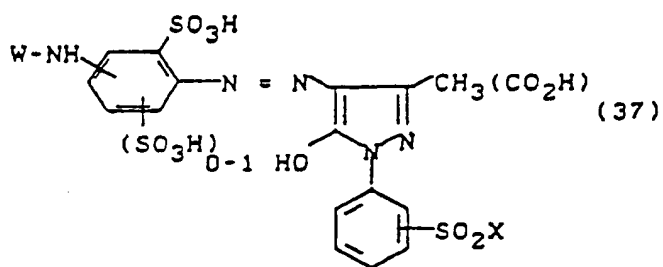
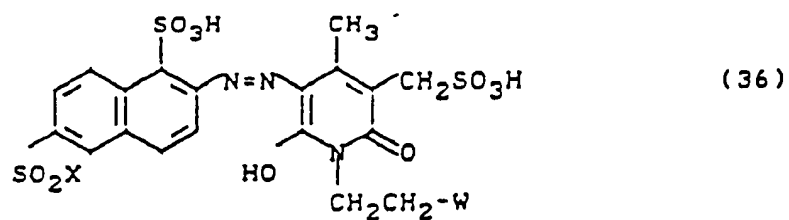


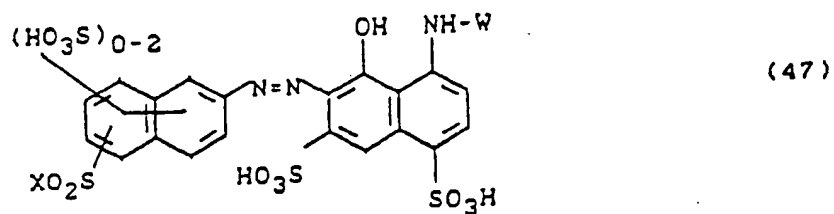
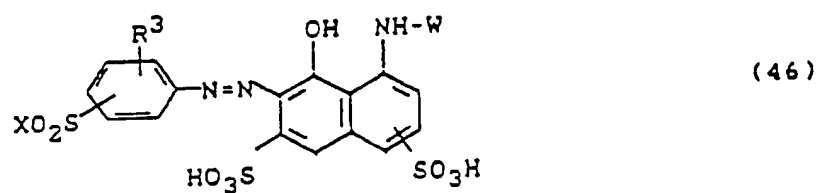
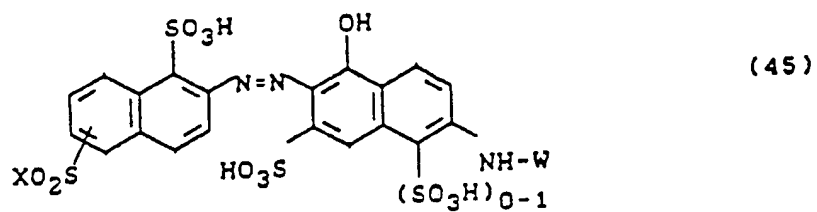
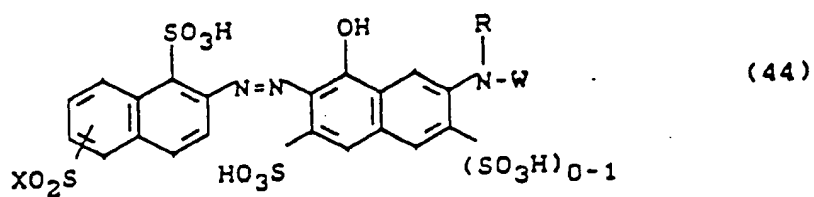
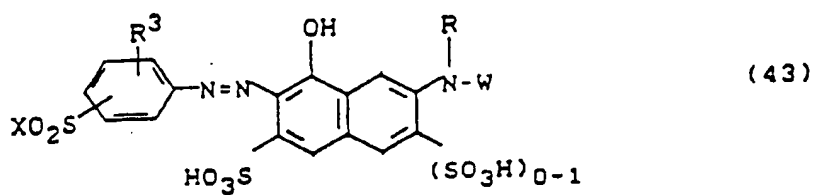
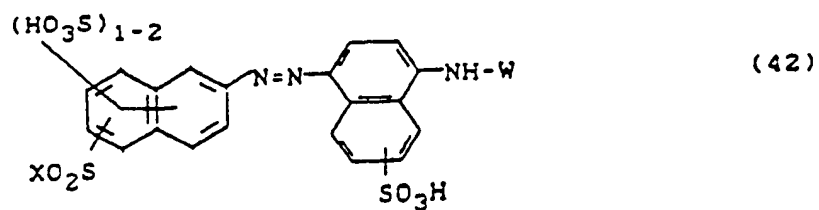
avec T = Cl, Br, OCH₃.

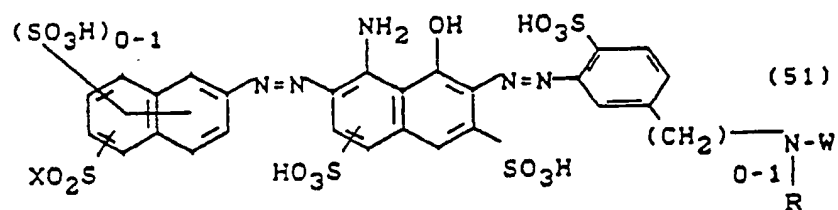
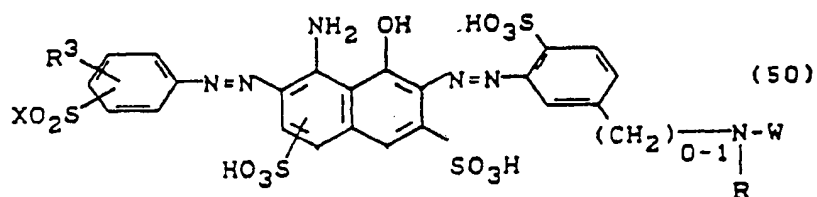
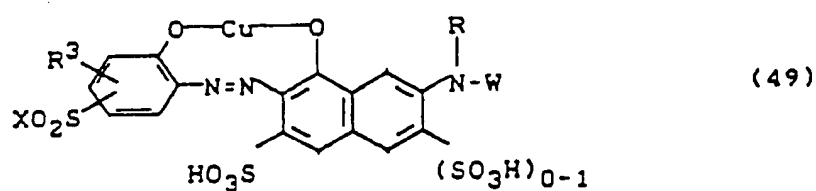
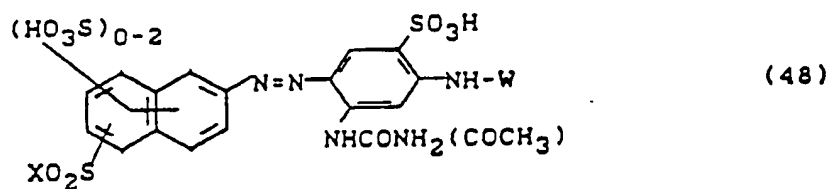
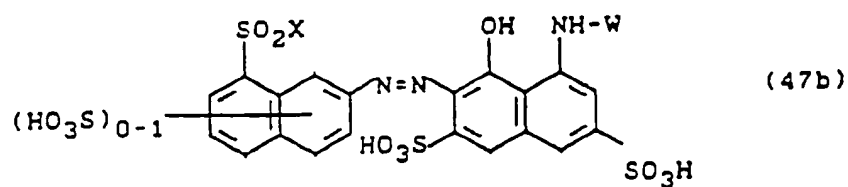
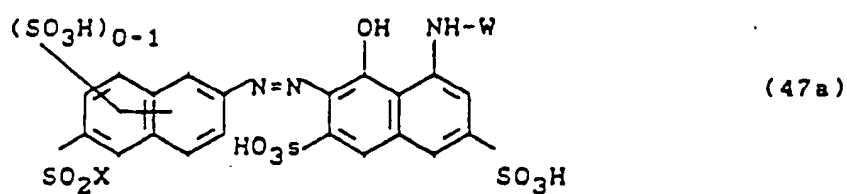
3. Colorants de la revendication 2, de formules (36) à (58a) :

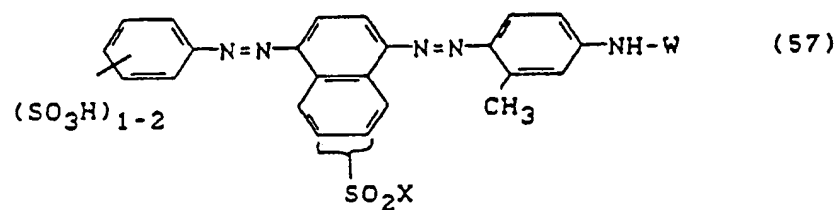
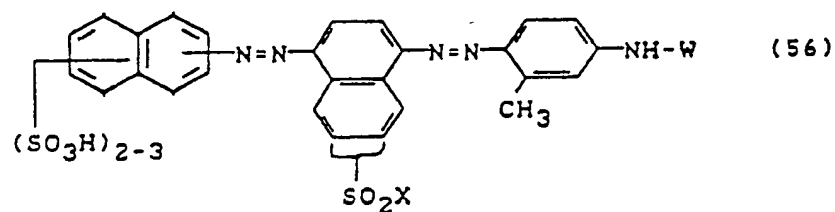
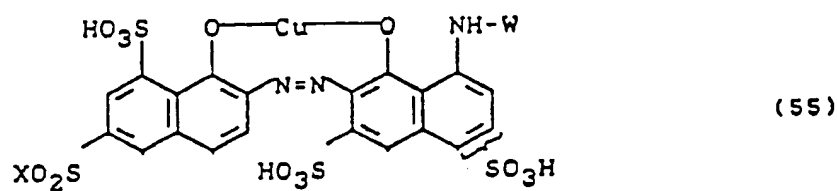
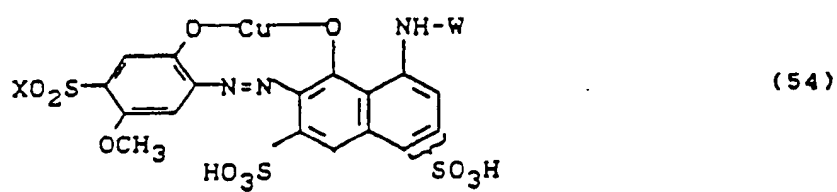
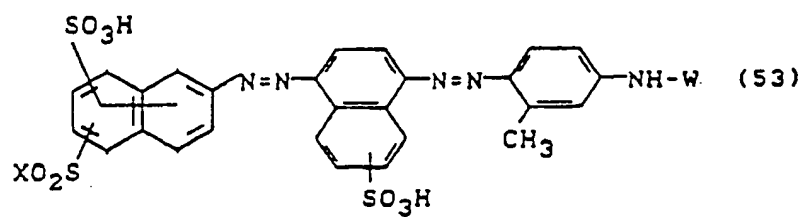
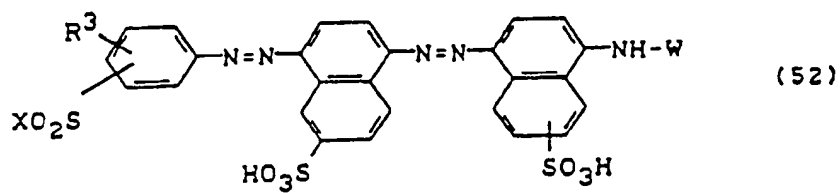
50

55











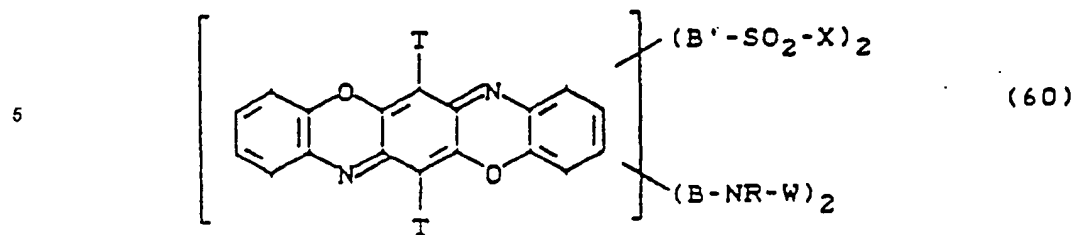
20

$$W =$$

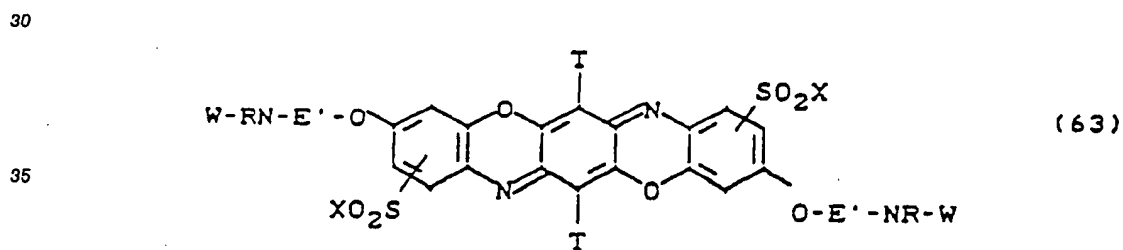
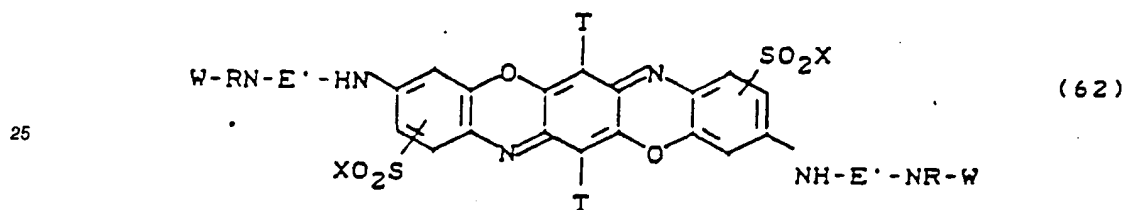
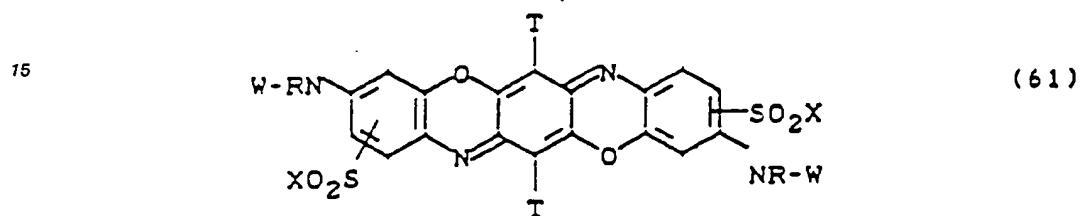

30



55



de préférence



40 avec E' = pont aliphatique ou aromatique, en particulier alkylène en C₂-C₄ ou phénylène.

5. Utilisation des colorants des revendications 1 à 4 pour la teinture et l'impression de matières naturelles et synthétiques contenant des groupes OH ou des groupes amide.
- 45 6. Les matières contenant des groupes OH ou amide, teintées ou imprimées par des colorants des revendications 1 à 4.